



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

**KVALITATIIVSE POOLMIKRO-
ANALÜÜSI PRAKTIKUMI
JUHEND**

TARTU 1977

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

ANALÜÜTILISE KEEMIA KATEEDER

KVALITATIIVSE POOLMIKRO-
ANALÜÜSI PRAKTIKUMI
JUHEND

Teine trükk

TARTU 1977

Koostanud M.-L. Allsalu, M. Kanter, H. Kokk,
H. Kuus, E. Pedak.

Kinnitatud Füüsika-Keemiateaduskonna
nõukogus 21. jaanuaril 1977

E e s s õ n a .

Käesolev kvalitatiivse poolmikroanalüüsi praktikumi juhend on koostatud meditsiiniinstituutidele kehtestatud õppeprogrammi alusel ja on mõeldud peamiselt TRÜ Arstiteaduskonna I kursuse üliõpilastele. Kuna kvalitatiivne poolmikroanalüüs on üks õppedistsipliine ka ülikooli mitmel teisel erialal peale keemia (bioloogia, geoloogia, kaubatundmine), on juhendi koostamisel arvestatud sobivust praktikumis kasutamiseks ka nende erialade õppijatele.

Juhendis on käsitletud nii anorgaaniliste ühendite analüüsi teoreetilisi aluseid kui ka kvalitatiivse poolmikroanalüüsi üldist metoodikat ja praktilisi töövõtteid.

Anorgaaniliste ühendite analüüsi teoreetiliste aluste käsitlemisel on peamist tähelepanu osutatud sellega seotud spetsiifilistele küsimustele. Sobiva ja üliõpilastele kättesaadava õpiku olemasolu tõttu (M. Strugatski, B. Nadeinski. Üldine keemia. Tallinn, 1969. Edaspidi: ÜK) ei ole juhendis käsitletud üldise ja anorgaanilise keemia mitmeid küsimusi, mille tundmine on küll keemilise analüüsi läbi viimisel hädavajalik, kuid mille kohta vastused leiab iga üliõpilane ülalnimetatud õpikust juhendi teoreetilises osas antud viidete alusel.

Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi metoodika koostamisel on võetud aluseks õpik A.И.Гарбузов, В.П.Мишин, В.К.Тиле, "Качественный химический полумикроанализ", Медгиз, М., 1960. TRÜ analüütilise keemia kateedri töökogemuste põhjal on aga siin tehtud mitmeid täiendusi: tabelid tähtsamate reaktiivide toime kohta katioonidele ja anioonidele, analüüsiskeemid jm.

Juhendi koostasid analüütilise keemia kateedri õppe-
jõud:

dots. kt. M.-L. Allsalu (IV, V, IX ja X ptk.),
assist. M. Kanter (II ja XIV ptk.),
dots. kt. H. Kokk (sissejuhatus, I, VI, VII ja
VIII ptk.),
van.-õpet. H. Kuus (XI ja XII ptk.) ja
n. tead. töötaja E. Pedak (III, XIII, XV, XVI ja
XVII ptk.).

S i s s e j u h a t u s .

§ 1. Keemiline analüüs* ja analüütiline keemia.

Keemiline analüüs on üheks uurimismeetodiks mitmetes teadusharudes ja seda eelkõige keemias. Nii on keemilise analüüsi tulemused olnud aluseks keemia põhiseaduste (aine koostise püsivuse seadus, ekvivalentide seadus) formuleerimisel ning teaduslike teooriate püstitamisel keemiliste nähtuste ja protsesside kohta.

Kõrvuti sellega kasutatakse keemilise analüüsi meetodeid laialdaselt ka bioloogias, geoloogias, füsioloogias, arheoloogias ning mujal ja nende osatähtsus kasvab pidevalt.

Kui keemiline analüüs on uurimismeetodiks teaduses, siis praktikas on ta kontrollmeetod, mis võimaldab teostada nii keemiliste protsesside tehnoloogilist kontrolli (keemia-, farmaatsia-, toiduainetetööstuses jm.) kui ka nende protsesside läbiviimiseks vajaliku tooraine kvaliteedi määramist jms. Kontrollmeetodina kasutatakse keemi-

* Keemiline analüüs on orgaaniliselt seotud sünteetisega. Kui analüüsi ülesandeks on lahutada tervik koostisosadeks, siis sünteetisega saab kindlaks määrata nende koostisosade omavahelise seose.

lise analüüsi meetodeid edukalt ka sanitaarhügieenilistes laboratooriumides, kus teostatakse tööstusettevõtete õhu, joogivee ja roiskvete analüüs. Sama on kehtiv ka kliiniliste laboratooriumide kohta, kus analüüsitakse verd, mao- mahla, uriini jms. nii patsientide tervisliku seisukorra kontrollimiseks kui ka mitmesuguste haiguste diagnoosimiseks.

Keemilise analüüsi ülesanne võib olla kaheksagune. Paljudel juhtudel osutub küllaldaseks, kui on selgitatud, missugustest elementidest, elementide rühmadest või ioonidest koosneb uuritav aine või ainete segu. Kui keemiline analüüs on suunatud sellise ülesande lahendamisele, s. o. kvalitatiivse koostise kindlaksmääramisele, on tegemist kvalitatiivse analüüsiga. Kui keemilise analüüsi ülesandeks on uuritava aine üksikute koostisosade hulga kindlaksmääramine, on tegemist kvantitatiivse analüüsiga. Tavaliselt on kvantitatiivseks analüüsiks vajalik eelnev kvalitatiivne analüüs. Selle põhjuseks on asjaolu, et analüüsitava aine mistahes koostisosa kvantitatiivseks määramiseks sobiva meetodi valik sõltub sellest, missugused teised elemendid või ioonid sisalduvad analüüsitavas aines.

Keemiliseks analüüsiks on vaja kasutada väga palju ja erinevaid meetodeid, kuna analüüsitavate objektide kvalitatiivne koostis ja määratavate komponentide suhteline sisaldus varieeruvad äärmiselt laialdes piirides. Nii tuleb mõnikord määrata ka selliste analüüsitava proovi põhikomponentide või lisandite sisaldust, mille kogus tihti ei ületa miljondikku protsenti ($10^{-6}\%$). Pidev nõuete kasvami-

ne keemilise analüüsi meetoditele on tinginud omaette iseseisva teadusharu tekkimise, mis tegeleb ainete ja nende segude keemilise koostise teaduslikult põhjendatud määramismeetodite väljatöötamisega ja mida nimetatakse analüütiliseks keemiaks. Seega on analüütiline keemia teadus ainete ja nende segude keemilise koostise määramise meetoditest. Tema ülesandeks on ka uute meetodite väljatöötamine ja vanade täiustamine.

Kuigi keemiline analüüs uurimismeetodina teaduses ja kontrollmeetodina praktikas on määrava tähtsusega, on tal seejuures siiski ainult teenindav osa. See eraldabki teda analüütilisest keemiast kui omaette teadusharust, mis käesoleval ajal on siiski veel alles välja kujunemas.

§ 2. Kvalitatiivse analüüsi keemilised ja füüsikalised meetodid.

Kvalitatiivse analüüsi läbiviimisel kasutatakse nii keemilisi kui ka füüsikalise-keemilisi meetodeid.

Keemiliste meetodite kasutamisel taandub analüüs tavaliselt analüüsitava proovi lahuses esinevate ioonide (katioonide ja anioonide) määramiseks. Seda teostatakse määratavatele ioonidele iseloomulike keemiliste reaktsioonide kasutamisega, mida nimetatakse eri- ehk tõestusreaktsioonideks. Aineid, mille osavõtul need reaktsioonid toimuvad, nimetatakse reaktiivideks antud ioonidele.

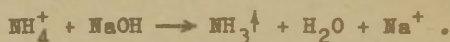
Kvalitatiivses analüüsis kasutatavatele erireaktsioonidele on esitatud nõue, et nendega kaasneks mingi väliselt

märgatav muutus: sademe tekkimine või lahustumine, gaasi eraldumine, lahuse värvuse muutus jne. See võimaldabki kindlaks teha, kas vastav reaktsioon toimub või mitte.

Nii näiteks kasutatakse SO_4^{2-} -ioonide tõestamisel reaktiivina baariumkloriidilahust, mis annab nendeioonidega vees ja hapetes lahustumatu valge sademe - baariumsulfaadi:



NH_4^+ -ioonide tõestamisel võib reaktiiviks olla mistahes tugeva aluse (NaOH , KOH) lahus, kuna NH_4^+ -ioonide olemasolu korral uuritavas lahuses kulgeb* üks nendele iseloomulik keemiline reaktsioon gaasilise ammoniaagi eraldumisega:



Ammoniaagi eraldumist võib registreerida talle omase terava lõhna kaudu. Samuti muudab ta märke punase lakmuspaberi siniseks. Peale selle peavad kvalitatiivses analüüsis kasutatavad erireaktsioonid vastama veel mitmetele teistele nõuetele (vt. VI ptk., § 24).

Kvalitatiivse analüüsi füüsikalise-keemilised meetodid on rajatud määratava elemendi (iooni) või temale vastava ühendi mingi füüsikalise omaduse jälgimisele. Sellisteks füüsikalisteks omadusteks võivad olla näiteks ainete kiirgus- või neeldumisspektrid (spektraalanalüüs), kristallide kuju ja värvus (mikrokristalloskoopiline analüüs), sulamis-

* Reaktsioon viiakse läbi reaktsioonisegu soojendamisel.

temperatuur (termiline analüüs), adsorptsioon mitmesugustel adsorbentidel (kromatograafiline analüüs), ultraviolettkiirguse poolt esilekutsutud helenduse värvus (luminesentsanalüüs) jne.

Füüsikalise-keemilised meetodid on sageli tundlikumad kui keemilised meetodid ja nõuavad analüüsi teostamiseks vähem aega. Seetõttu suureneb järjest nende osatähtsus, kuid mitmete asjaolude tõttu ei saa see minna keemiliste meetodite analüütilisest praktikast väljatõrjumiseni.

Käesoleva praktikumi juhendis vaadeldakse ainult anorgaaniliste ainete kvalitatiivse analüüsi keemilisi meetodeid.

Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi praktikumis tutvustatakse üliõpilasi analüüsi meetodikaga ja tehniliste võtetega. Seejuures on kursuse peamiseks ülesandeks teoreetiliste teadmiste süvendamine üldises ja anorgaanilises keemias, oskuste ja kogemuste arendamine nende teoreetiliste teadmiste praktiliseks rakendamiseks, üliõpilaste ettevalmistamine suhteliselt lihtsate laboratoorsete katsete teostamisega keerulisema eksperimendi läbiviimiseks erialalaboratooriumides.

§ 3. Kvalitatiivse analüüsi ajaloost.

Ainete kvalitatiivse koostise kindlaksmääramise vajadus kerkis üles väga kauges minevikus seoses juba esimeste keemiliste tootmisalade (keraamika, metallurgia) tekkimisega. Seega olid üksikud keemilise analüüsi võtted

tuntud juba väga ammu. Nii osati üksikuid orgaanilisi aineid (äädikhape jt.) määrata juba vanas Egiptuses; mõnede ravimite, mineraalide ja maakide "proovimise" võtted olid aga tuntud veelgi varem.

Kvalitatiivse analüüsi laialdasem uurimine ja rakendamine sai alguse alles XVI - XVII sajandil (nn. jatrokeemia perioodil, mida iseloomustab tihedate sidemete tekimine keemia ja meditsiini vahel). Kui kvalitatiivne analüüs sündis "proovikunstina", siis sellest perioodist alates hakkas ta arenema omaette teaduslikuks distsipliiniks.

XVII sajandi teisel poolel tegutses väljapaistev teadlane R. Boyle (1627 - 1691), kes oluliselt täiendas olemasolevaid keemilise analüüsi meetodeid ja rajas aluseid uutele meetoditele. Ta tõi esimesena keemiasse analüüsi mõiste selle tänapäevases tähenduses. R. Boyle soovitas rea reaktiivse mitmesuguste ainete määramiseks sademe tekkimise põhjal. Näiteks väävelhappe avastamiseks soovitas ta kasutada kaltsiumi sooli, soolhappe avastamiseks hõbeda sooli, happeid ja aluseid määras ta aga taimemahlade abil (lakmus jt.).

Suurt mõju kvalitatiivse analüüsi arenemisele avaldas XVIII sajandil T. Bergmani (1735 - 1784) poolt kasutusele võetud meetod, mis seisnes lahusest tervete metallirühmade (katioonirühmade) eraldamises. Sellega pandi alus süstemaatilisele kvalitatiivsele analüüsile.

Järgmine etapp kvalitatiivse analüüsi arengus on seotud M.-V. Lomonossovi (1711 - 1765) ja A.L. Lavoisier' (1743-1794) töödega. Nii võttis M.V. Lomonossov kasutusele mikro-

kristalloskoopilised reaktsioonid väikeste ainehulkade töestamiseks jm.

XIX sajandi alguseks olid välja kujunenud juba küllaltki täiuslikud keemilise analüüsi meetodid. Sellele vaatamata ei olnud keemiline analüüs veel iseseisev teaduslik distsipliin, vaid sarnanes pigem empiiriliste retseptide kogumile. Üks süstemaatilisemaid ja põhjalikumaid teoseid, mis sisaldas ülalmainitud retsepte ehk analüüsi juhendeid, oli 1801. a. ilmunud V.M. Severgini (1765 - 1826) raamat "Katseklaasi kunst ehk juhend maakide ja teiste kaevandatavate kehade keemiliseks proovimiseks".

Kvalitatiivse analüüsi edasine areng on tihedalt seotud keemiliste elementide perioodilisuse seaduse avastamisega D.I. Mendelejevi (1834 - 1907) poolt. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteem, mille Mendelejev koostas selle seaduse alusel 1869. a., võimaldas analüütikutel kasutada analoogilaid elementide omadustes uute analüütiliste reaktsioonide ja ioonide määramise meetodite avastamiseks. Mitte väiksema mõjuga kvalitatiivse analüüsi arengule oli ka mõned aastad hiljem (1887) S. Arrheniuse (1859 - 1927) loodud elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria.

Juba 1871. a. ilmus N.A. Menšutkini (1842 - 1907) sulest kvalitatiivse ja kvantitatiivse analüüsi silmapaistev õpik "Analüütiline keemia". Keemilise analüüsi esimene teaduslik meetod, mis oli selle õpiku aluseks, leidis tunnustamist kogu maailmas. Menšutkini "Analüütiline keemia" tõlgiti ka kohe saksa ja inglise keelde, Venemaal ja hiljem Nõukogude Liidus on see klassikaline teos ilmunud 16 väljaandes.

. Kõhsoleval ajal on kvalitatiivse analüüsi areng seotud
füüsikalise-keemiliste meetodite üha laialdasema rakendami-
sega.

E s i m e n e o s a .

KVALITATIIVSE POOLMIKRO- ANALÜÜSI TEOREETILISTEST ALUSTEST.

I p e a t ü k k .

MÕNINGATEST LAHUSTE ÜLDISTEST OMADUSTEST.

Valdav enamik analüütilisi reaktsioone viiakse läbi lahustes. Seetõttu on analüütiliste reaktsioonide õigeks teostamiseks vaja tutvuda lahuste mõningate üldiste omadustega.

Lahused on disperssed süsteemid, mille puhul üks või mitu ainet (dispersne faas) on jaotunud väga väikeste osakestena teises aines (dispersiooni keskkond). Lahused liigitatakse vastavalt dispersse faasi osakeste mõõtmetele. Kui jaotunud aine esineb molekulidena või ioonidena, nimetatakse dispersset süsteemi tõeliseks lahuseks. Kui jaotunud aine osakeste mõõtmed ületavad tunduvalt ioonide või molekulide mõõtmed ja kõiguvad piirides 1 - 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ mm}$), nimetatakse dispersseid süsteeme kolloidlahusteks.

Keemilise analüüsi läbiviimisel on kõigist tuntud lahustest erilise tähtsusega tahkete, vedelate ja gaasiliste aine-

te lahused vees. Kolloidlahuste tekkimine on ebasoovitatav nähtus, mis raskendab ja segab analüüsi.

§ 4. Tõelised lahused.

Tänapäeva lahusteteooria aluseks on D.I. Mendelejevi solvaatide teooria, mille kohaselt aine lahustumisel tekivad lahuses lahustunud ainest ja lahustest koosnevad ühendid (solvaadid). Lahustumise mehhanismi, lahustumist kaastavat soojusefekti, ainete lahustuvust ja lahuste kontsentratsioonide väljendamine viise on küllaldase põhjalikkusega käsitletud M. Strugatski ja B. Wadeinski õpikus "Üldine keemia" (Tln., 1969, § 51 - 54, lk. 109 - 117). Seetõttu on alljärgnevalt vaadeldud ainult lahustega seotud mõningate seaduspärasuste praktilist rakendamist.

Keemilise analüüsi praktikas kasutatakse laialdaselt tahkete ainete lahustuvuse sõltuvust temperatuurist. Nii näiteks põhineb plii-, hõbe- ja elavhõbe(I)ioonide eraldamine süstemaatilise analüüsi käigus nende kloriidide halvval lahustuvusel külmas vees. Kuna plii-kloriid vastupidi hõbe- ja elavhõbe(I)kloriidile on aga hästi lahustuv kuumas vees (100° C juures lahustub 3,34 g $PbCl_2$ 100 grammis vees), on omakorda võimalik plii-kloriidi eraldamine üldisest kloriidide sademest viimase töötlemisel kuuma veega.

Tahkete ainete lahustuvuse sõltuvust temperatuurist kasutatakse ka nende puhastamiseks ümberkristalliseerimise teel. Selleks valmistatakse antud aine kuum küllastunud lahus vees (või mõnes teises sobivas solvandis), la-

hus filtritakse kuumalt mehhaaniliste lisandite kõrvaldamiseks ja lastakse seejärel jahtuda. Lahustuvuse vähenemise tõttu jahtumisel muutub lahus antud aine suhtes üleküllastunuks ning algab kristallide eraldumine lahusest. Samal ajal jääb lahus küllastumatuks lahustunud lisandite suhtes; viimased jäävad seega lahusesse ja eraldunud kristallid sisaldavad juba märksa vähem lisandeid.

Kristallilisi aineid on soovitatav välja sadestada kuumal lahuse aeglasel jahutamisel, kuna siis moodustuvad suuremad kristallid kui kiirel jahutamisel. Suuremad kristallid haaravad agalahusest kaasa vähem lisandeid ning on kergemini eraldatavad filtrimise või tsentrifuugimise teel.

Keemilisel analüüsil kasutatakse tihti jaotusseadust, mille järgi lahustunud aine jaotuskoefitsient kahe erineva ning mitteseguneva lahusti vahel on antud temperatuuril konstantne suurus* ja väljendub aine lahustuvuste (S_1 ja S_2) suhtega vaadeldavates lahustites:

$$k = \frac{S_1}{S_2} .$$

Kuna jaotuskoefitsiendi väärtus ei sõltu tavaliselt kasutatud lahustite kogustest ega ka lahustunud aine hulgast, osutub võimalikuks uuritava aine eraldamine suurest hulgast lahjast lahusest väikese hulga teise lahustiga, milles aine on paremini lahustuv. Seega saab jaotusseadusel põhinevate eraldamismeetoditega (ekstraktsioonimeetodid) küllaltki oluliselt tõsta määratava aine kontsentratsioo-

* Tingimusel, et jaotunud aine molekulmass on võrdne mõlemates vedelates faasides.

ni. Samuti võimaldavad jaotusseadusel põhinevad meetodid sageli eraldada ühte uuritavat ainet selektiivselt (valikuliselt) teistest esialgses lahuses leiduvatest ainetest, mis segavad ja takistavad antud aine analüütilist määramist.

Kvalitatiivses analüüsis võib mõnikord olla tegemist üleküllastunud lahustega (näiteks kaaliumi tõestamisel viinhappega). Seetõttu ei või kiirustada negatiivsete tulemuste konstateerimisega, vaid esmalt tuleb kontrollida lahuste võimalikku üleküllastumist. Selleks jahutatakse uuritavat lahust ja reaktiivi sisaldavat katseklaasi (kraanist voolavas vees), hõõrutakse katseklaasi siseseina klaaspulgaga või lisatakse üks kristallike väljasadenevat ainet uuritava lahuse ja reaktiivi segule. Klaaspulgaga katseklaasi seinte hõõrumisel tuleb silmas pidada järgmist: a) hõõruda tuleb tugevalt ja intensiivselt (mitte purustada katseklaasi!) ja b) hõõrumine peab kestma kuni märgatava sademe ilmumiseni, või kui sadet ei ilmu, siis vähemalt 5 minutit (katse on negatiivse tulemusega).

§ 5. Kolloidlahused.

Kolloidlahuste valmistamist ja põhilisi omadusi on käsitletud üldise keemia kursuses ja õpikutes (vt. ÜK, lk. 153 - 162). Keemilisel analüüsil võivad kolloidlahused moodustuda peamiselt sadestamisreaktsioonide, redoksreaktsioonide ja hüdrolyüüsi tulemusena.

Sadestamisreaktsioonidel võib lahusest eralduva sademe asemel saada selle kolloidlahuse, kui ühte ioonidest (sa-

destatavaid või sadestavaid) on võetud suures liias või ei ole kinni peetud teistest sademe eraldumiseks vajalikest tingimustest (kõrvaliste elektrolüütide juuresolek, lahuste soojendamine jm.). Nii näiteks AgCl sademe moodustumisel Ag^+ -ioonide suure liia puhul ei jõua esialgselt moodustunud sademe mikrokristallid kasvada suuremaks kui 1 - 100 nm, kuna nad adsorbeerivad oma pinnale lahuses olevaid Ag^+ -ioone ja omandavad seega kõik positiivse elektrilaengu. Ühenimelise elektrilaenguga osakesed tõukuvad aga üksteisest eemale, mis takistab nende edasist liitumist suuremateks agregaatideks ja väljasadenemist. Analoogiliselt moodustavad kolloidosakesed soolade hüdrolüüsil. Nii moodustuvad raud(III)kloriidi lahustamisel kuumas vees hüdrolüüsi tulemusena raud(III)hüdroksiidi kolloidosakesed, kuna esialgselt tekkinud $\text{Fe}(\text{OH})_3$ molekulide agregaadid adsorbeerivad oma pinnal positiivselt laetud Fe^{3+} -ioone, mistõttu nende edasine liitumine suuremateks agregaatideks on samuti takistatud.

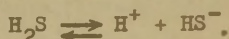
Üheks sagedasemaks kolloidlahuste tekkimise põhjuseks kvalitatiivses analüüsis on oksüdeerijate esinemine uuritavas lahuses, mistõttu sulfiidide eraldamiseks kasutatav vesiniksulfiid võib osaliselt oksüdeeruda väävlini:



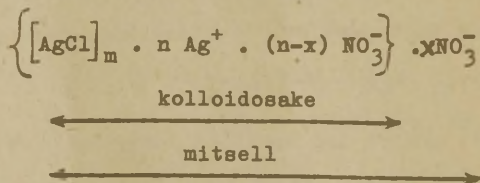
Seejuures ei eraldu aga tekkinud väävel sademena, vaid moodustab kolloidosakesi, mis võib tunduvalt raskendada analüüsi läbiviimist.

Kolloidosakeste tuumadeks on vähelahustuva aine molekulide agregaadid. Näiteks $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$, $[\text{AgCl}]_m$, $[\text{As}_2\text{S}_3]_m$

jms. Nende pinnal adsorbeerub osa lahuses olevatest ioonidest. Nii võivad toodud näidete puhul tuumale adsorbeerunud ioonideks olla Fe^{3+} -ioonid või OH^- -ioonid, Ag^+ -ioonid või Cl^- -ioonid ja HS^- -ioonid, mis moodustuvad vesiniksulfiidhappe dissotsiatsioonil:

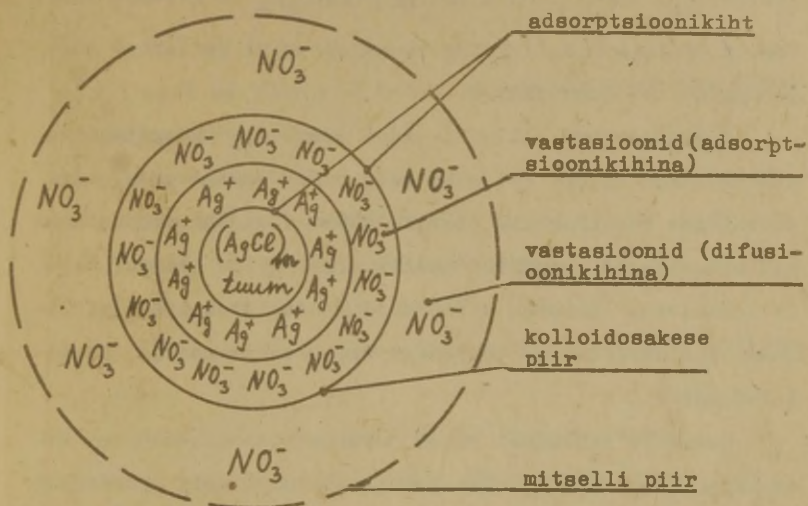


Adsorbeeruvad ioonid varustavad kolloidosakesi positiivse või vastavalt negatiivse laenguga. Selliselt laetud osakesed koondavad enda ümber teatud arvu vastupidise laenguga ioone: eespool nimetatud tuumade korral on niisugusteks vastasioonideks Cl^- -ioonid, NO_3^- -ioonid või H^+ -ioonid. Selle tulemusena kannavad kolloidlahuse kõik kolloidosakesed tingimustele vastavat samanimelist laengut. Adsorptsioonikihist väljaspool on iga kolloidosake ümbritsetud veel liikuvama nn. difuusse kihiga, milles on kolloidosakese laengu neutralisatsiooniks vajalik vastasioonide arv. Kolloidosakene koos difuusse kihiga moodustab nn. mitselli. Kolloidosakese ehituse selgitamiseks on joonisel 1 toodud AgCl kolloidosakese skeem. Sama mitselli võib märkida skemaatiliselt järgmiselt:



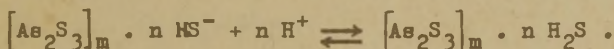
Kui kolloidosakesed mingisugusel põhjusel kaotavad oma elektrilise laengu, siis nad liituvad molekulaarsete tõmbejõudude mõjul. Seda protsessi nimetatakse koagulatsiooniks.

Koagulatsioonile järgneb sedimentatsioon - liitunud osakeste väljasadenemine raskusjõu mõjul.



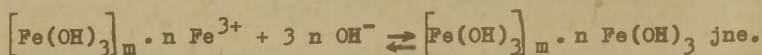
Joon. 1. AgCl mitselli skeem, kui lahuses on AgNO_3 liig.

Kolloidosakeste koagulatsiooni võib esile kutsuda adsorptsioonikihi laengute neutraliseerimisega. Tavaliselt teostatakse seda mingisuguse elektrolüüdi lisamisega kolloidlahusele. Lisatud elektrolüüdi ionide mõjul tungivad difuusse kihi vastasioonid adsorptsioonikihti ning neutraliseerivad viimase laengu. Nii näiteks võib As_2S_3 kolloidlahust koaguleerida vähese hulga soolhappe lisamisega:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloidosakeste positiivset laengut võib neutraliseerida ja nende koagulatsiooni esile kutsuda vähese hulga

ammoniaagivesilahuse lisamisega:



Sageli soodustab kolloidide koaguleerumist ka lahuse soojendamine või kuumutamine.

Koaguleerunud kolloidi sade sisaldab koaguleeriva elektrolüüdi ioone. Kui nüüd seda sadet pesta veega, siis kõrvaldame koaguleeriva elektrolüüdi ja sademe moodustanud kolloidosakesed omandavad uuesti elektrilise laengu. Selle tulemusena lahustub sade, moodustades uuesti kolloidlahuse. Ülalkirjeldatud protsessi nimetatakse sademe peptisatsiooniks.

Sademetes pesemisel tuleb peptisatsiooni hädaohtu arvestada. Seetõttu pestakse peptiseeruda võivaid sademeid mitte puhta veega, vaid mingi elektrolüüdi (tavaliselt mõne ammooniumi soola) lahusega. Näiteks IV rühma katioonide sulfiidide (CuS , HgS , Bi_2S_3 , SnS , Sb_2S_3 , As_2S_3) sadet pestakse sademe peptisatsiooni vältimiseks NH_4Cl -lahusega.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a
ü l e s a n d e d .

1. Millised on kasutatavamad lahuste kontsentratsioonide väljendamise viisid?
2. Kuidas valmistada:
 - a) 50 g 3%-list NaCl-lahust;
 - b) 120 g 5%-list CH_3COONa -lahust;
 - c) 150 g 2%-list KCl-lahust?
3. Leida järgmiste lahuste kontsentratsioon massiprotsentides:
 - a) 20 g KCl on lahustatud 180 grammis vees;
 - b) 25 g NaCl on lahustatud 350 grammis vees;
 - c) 70 g KNO_3 on lahustatud 120 grammis vees;
 - d) 12 g Na_2CO_3 on lahustatud 80 grammis vees.
4. Leida järgmiste lahuste molaarne kontsentratsioon, kui ühes dm^3 lahuses sisaldub:
 - a) 20 g NaCl;
 - b) 5 g KCl;
 - c) 7,5 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;
 - d) 71,2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$;
 - e) 0,3358 g AgNO_3 .
5. Mitu grammi elektrolüüti sisaldab üks dm^3 :
 - a) 2,5 M Na_2SO_4 -lahust;
 - b) 0,12 M CuCl_2 -lahust;
 - c) 1,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust?

6. Leida järgmiste lahuste molaarsus:
 - a) 20,4%-line HCl-lahus ($d = 1,100$);
 - b) 24%-line H_2SO_4 -lahus ($d = 1,170$);
 - c) 4,2%-line NaOH-lahus ($d = 1,045$).
7. Leida järgmiste lahuste normaalsus:
 - a) 200 cm^3 lahuses on 5,68 g Na_2CO_3 ;
 - b) 500 cm^3 lahuses on 2,93 g NaCl;
 - c) 100 cm^3 lahuses on 0,555 g $CaCl_2$.
8. 10 cm^3 10%-lisele H_2SO_4 -lahusele (tihedus 1,07) lisati 10 cm^3 50%-list H_2SO_4 -lahust (tihedus 1,4) ja 980 cm^3 vett. Arvutada saadud lahuse normaalsus.
9. Millistest teguritest sõltub gaaside lahustuvus vedelikes?
10. Millistest teguritest sõltub vedelike vastastikune lahustuvus?
11. Milles seisneb jaotusseaduse olemus?
12. Mis takistab kolloidosakeste liitumist suuremateks aggregaatideks?
13. Mida nimetatakse koagulatsiooniks ja peptisatsiooniks?
14. Kuidas saab esile kutsuda koagulatsiooni kolloidlahuses?

II p e a t ü k k .

TASAKAAL HOMOGEENSETES SÜSTEEMIDES.

§ 6. Pöörduvad ja mittepöörduvad reaktsioonid.

Keemiline tasakaal.

Reaktsiooni produktid võivad tavaliselt teineteisega reageerides moodustada lähteaineid. Järelikult toimub antud tingimustes kaks vastupidist reaktsiooni: pärisuunaline - vasakult paremale - ja vastassuunaline - paremalt vasakule. Selliseid liitreaktsioone, mis antud tingimustes kulgevad samal ajal kahes vastassuunas, nimetatakse pöörduvateks. Pöörduvate reaktsioonide iseloomulikuks omaduseks on see, et nad ei kulge lõpuni.

Kui reaktsiooni käigus tekib gaasiline produkt, raskesti lahustuv või vähedissotsieeruv ühend, on reaktsioon praktiliselt mittepöörduv. Mittepöörduvad reaktsioonid, vastupidi pöörduvatele reaktsioonidele, kulgevad lõpuni.

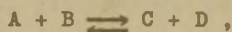
Enamik analüütilisi reaktsioone kuulub pöörduvate keemiliste reaktsioonide hulka.

Kuna pärisuunalise reaktsiooni kiirus lähteainete kontsentratsiooni vähenemise tõttu pidevalt väheneb, aga vastassuunalise reaktsiooni kiirus reaktsioonil tekkinud

produktide kontsentratsioonide suurenemise tõttu kasvab, siis saabub lõpuks moment, mil mõlemate reaktsioonide kiirused võrdsustuvad. Pöörduva reaktsiooni niisugust olekut, kus pöörduva ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on võrdsed, nimetatakse keemiliseks tasakaaluks. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 92 - 104.)

Tasakaalu korral võrdub igal ajamomendil lähteainete reageerimise tõttu tekkivate molekulide hulk vastassuunalise reaktsiooni tõttu lagunevate molekulide hulgaga. Järelikult tasakaalu saabumisel reaktsioon tegelikult ei lakka.

Oletame, et lahuses kulgeb pöörduv reaktsioon:



kus A, B, C ja D on reaktsioonisegus sisalduvad ained. Kuna pöörduva reaktsiooni kiirus on võrdeline ainete A ja B kontsentratsioonidega, võib kirjutada:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] ,$$

kus v_1 tähistab pöörduva reaktsiooni kiirust ja k_1 võrdetegurit, mida nimetatakse reaktsiooni kiiruse konstandiks. Kui ainete A ja B kontsentratsioonide korrutis on võrdne ühega, samuti $[A] = [B] = 1 \text{ mool/dm}^3$, siis

$$v_1 = k_1 .$$

Reaktsiooni kiiruse konstandiks nimetatakse järelikult kiirust, millega see reaktsioon kulgeb antud tingimustes, kui temast osavõtvate ainete kontsentratsioonide korrutis võrdub ühega.

Samal viisil võime kirjutada, et vastassuunalise reaktsiooni kiirus

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D] .$$

Reaktsiooni kulgemisel vähenevad ainete A ja B kontsentratsioonid ning suurenevad ainete C ja D kontsentratsioonid. Järelikult peab pärisuunalise reaktsiooni kiirus aja jooksul vähenema, vastassuunalise reaktsiooni kiirus aga nullist alates üha suurenema. Keemilise tasakaalu saabudes võrdsustuvad mõlemad kiirused ja sellisel juhul võtab igas ajahihikus reaktsioonist osa niisama palju aineid A, B, C ja D molekule, kui palju neid taas moodustub vastassuunalise reaktsiooni tulemusel. Järelikult lakkab tasakaalu saabumisel kõigi ainete kontsentratsioonide muutumine reaktsioonisegus, kuigi reaktsioon seejuures ei ole peatunud. Seega on keemiline tasakaal liikuv ehk dünaamiline tasakaal.

Eespool nägime, et tasakaalu korral on pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused võrdsed:

$$v_1 = v_2 .$$

Asendades v_1 ja v_2 nende väärtustega, saame:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] ,$$

millest

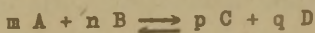
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} .$$

Konstantide suhe $\frac{k_1}{k_2}$ on samuti konstantne suurus.

Tähistades selle tähega K , saame lõpuks

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

Üldjuhul reaktsiooni



puhul (kus m , n , p ja q on vastavad tegurid), määrab tasakaalu saabumise tingimused võrrand

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K.$$

See võrrand väljendab matemaatiliselt massitoimeseadust rakendatuna keemilisele tasakaalule, mida võib sõnastada järgmiselt:

Keemilise tasakaalu korral on reaktsiooni produktide kontsentratsioonide korrutise ja lähteainete kontsentratsioonide korrutise suhe antud reaktsiooni ja antud temperatuuri puhul konstantne suurus, mida nimetatakse tasakaalukonstandiks.

Iga aine kontsentratsioon tuleb seejuures tõsta astmesse, mis võrdub selle aine reaktsioonist osavõtvate molekulide (või ionide) arvuga.

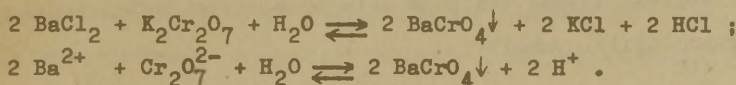
Tasakaalukonstant K näitab, mitu korda on pärisuunalise reaktsiooni kiirus ühesugustel kontsentratsioonidel (1 mool/dm^3) ja antud temperatuuril suurem vastassuunalise reaktsiooni kiirusest. Kui K arvuline väärtus on ühest väiksem, siis kulgeb vastassuunaline reaktsioon suurema kiirusega. Siit järeldub, et K arvulise väärtuse põhjal saab otsusta-

da reaktsiooni suuna üle. Kui tasakaalukonstant K on väga suur, siis tähendab see, et pärisuunaline reaktsioon läheb peaaegu lõpuni, samal ajal kui vastassuunaline reaktsioon ei kulge peaaegu üldse. Teiste sõnadega, tasakaal on sel juhul nihutatud paremale. K väga väikese arvulise väärtuse korral kulgeb eelistatult vastassuunaline reaktsioon ja seega on tasakaal tugevasti nihutatud vasakule. Kui K arvuline väärtus on ühe lähedal, ei ole kumbki reaktsioon teise suhtes tunduvas ülekaalus. Tasakaalu saabumisel on sellisel juhul kõigi nelja reaktsioonist osavõtva aine kontsentratsioonid küllalt suured; ükski nendest ainetest ei muundu küllalt täielikult.

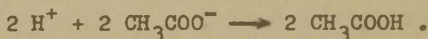
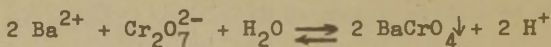
Muutumatute tingimuste korral säilib keemiline tasakaal kui tahes kaua. Välistingimuste muutudes muutuvad reaktsiooni käigus ka reageerivate ainete kontsentratsioonid. See kestab aga vaid nii kaua, kuni saavutatakse uus tasakaal. Sellist ajutist tasakaalu rikkumist, mille tulemusena reaktsiooni süsteem ühest tasakaaluolekust läheb üle teise, nimetatakse keemilise tasakaalu nihkumiseks.

Keemilises analüüsis on eriti suure tähtsusega reageerivate ainete kontsentratsioonide muutmine ja nendest muutustest tingitud tasakaalu nihkumine süsteemis ühes või teises suunas.

Nii näiteks on teada, et kaaliumdikromaadid ja baariumkloriidi vahelise reaktsiooni tulemusena tõuseb vesilahuses vesinikioonide kontsentratsioon:

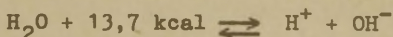


Antud reaktsioon on tüüpiline pöörduv reaktsioon. Ku-
na baariumkromaat kergesti lahustub mineraalhapetes, siis
 Ba^{2+} -ioonide täielikku sadestumist sel teel ei saavutata.
Kui aga reaktsioonisegule lisada naatriumetanaati, siis vä-
heneb H^+ -ioonide kontsentratsioon vähedissotsieeruva etaan-
happe moodustumise tõttu. Seega on tasakaal antud süsteemis
 CH_3COO^- -ioonide liia korral nihutatud suurel määral parema-
le ja BaCrO_4 eraldub praktiliselt täielikult:



Süsteemi tasakaaluolek on seotud ka temperatuuriga. Väs-
tavalt Le Chatelier' printsiibile nihkub temperatuuri tõu-
sul keemiline tasakaal endotermilise reaktsiooni kulgemise
suunas, temperatuuri langemisel aga eksotermilise reaktsioo-
ni suunas.

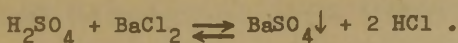
Nii näiteks nihkub tasakaal süsteemis



kuumutamisel vasakult paremale ning jahutamisel paremalt va-
sakule, sest temperatuuri tõusuga suureneb tunduvalt vee
dissotsiatsiooniaste.

Nagu selgub ülaltoodust, ei kulge pöörduvad reaktsioo-
nid lõpuni. Kui aga pöörduva reaktsiooni keskkonnast eemal-
dub üks produktidest, siis kulgeb ka oma olemuselt pöörduv
reaktsioon praktiliselt lõpuni.

Näitena võtame vaatluse alla reaktsiooni väävelhappe ja
baariumkloriidi vahel:



Antud juhul eemaldub üks reaktsiooni produkt (BaSO_4) reaktsiooni keskkonnast sademe näol ja tasakaal nihkub reaktsiooni produktide moodustumise suunas, kuid ainult nii kaua, kuni üks lähteainetest on praktiliselt täielikult ära kasutatud. Kuna absoluutselt mittelahustuvaid aineid ei tunta ja BaSO_4 samuti on teatud määral lahustuv, siis kulgeb vaadeldav reaktsioon ainult praktiliselt lõpuni. Süsteemis saavutatakse tasakaal, mis on väga tugevasti nihkunud BaSO_4 moodustumise suunas.

Pöörduv reaktsioon kulgeb praktiliselt lõpuni ka sellisel juhul, kui reaktsiooni käigus moodustub nõrk elektrolüüt.

Seega kulgevad ka pöörduvad reaktsioonid praktiliselt lõpuni, kui vähemalt üks reaktsiooni produktidest eraldub reaktsiooni keskkonnast kas gaasi või sademe kujul või kui üks reaktsiooni produktidest osutub nõrgaks elektrolüüdiks.

§ 7. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhiseisukohad.

Aineid, mille lahused (tavaliselt vesilahused) ei juhi elektrivoolu, nimetatakse mitteelektrolüütideks. Aineid, mis lahustatuna vees või teistes lahustites juhivad elektrivoolu, nimetatakse elektrolüütideks. Elektrolüütideks on happed, alused ja soolad, sealhulgas ka organismide koostises leiduvad mitmed orgaanilised ained. Peale elektrijuhtivuse

erinevad elektrolüüdid mitteelektrolüütidest mitme teise omaduse poolest (näiteks osmootsed omadused). Reaktsioonid elektrolüütide lahustes toimuvad väga suure kiirusega võrreldes reaktsioonidega mitteelektrolüütide lahustes. Viimane nähtus on seletatav sellega, et vesilahustes elektrolüüdid dissotsieeruvad, s. o. lagunevad positiivselt ja negatiivselt laetud ioonideks. Positiivselt laetud ioone nimetatakse katioonideks, negatiivselt laetud ioone anioonideks. Alatises liikumises olevate ioonide olemasolust elektrolüütide lahustes ongi tingitud nende lahuste elektrijuhtivus.

Elektrolüüdi molekulide lagunemisprotsessi ioonideks nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 123 - 128.) Iooni laengu suuruse määrab antud iooni moodustavate aatomite oksüdatsiooniaste.

Elektrolüütiline dissotsiatsiooniprotsess on pöörduv. See tähendab, et elektrolüütide lahustes toimub paralleelselt molekulide dissotsiatsiooniprotsessiga ka vastupidine protsess - ioonide ühinemine molekulideks. Mittedissotsieerunud molekulide ja ioonide vahel valitseb dünaamiline tasakaal.

Elektrolüüdi dissotsieerumine ioonideks toimub elektrolüüdi molekulide ja lahusti molekulide omavahelise toime tulemusena. On tõestatud, et vedelikud, milles täheldatakse elektrolüütilist dissotsiatsiooni, koosnevad polaarsetest molekulidest (näiteks vesi).

NaCl lahustumisel vees ~~toimuvad~~ vee polaarsed molekulid oma negatiivsete poolustega naatriumioonide poole, po-

sitiivsete poolustega aga kloriidioonide poole. Vee molekulide pidev liikumine viib naatriumioonide ja kloriidioonide lahtirebimiseni kristalli pinnalt. Lahusesse läinud ioonid on seotud vee molekulidega, nad on hüdratiseerunud.

Nii hüdratiseerunud ioonid kui ka lahusti molekulid on lahuses kaootilises liikumises. Omavahelisel kokkupõrkel võivad ioonid ühineda molekulideks, mis omakorda jälle lagunevad ioonideks. Selliselt saabubki õige kiiresti dünaamiline tasakaal ioonide ja molekulide vahel.

§ 8. Elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste.

Elektrolüüdi võimet antud tingimustes ioonideks laguneda iseloomustatakse elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmega. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 128 - 131.)

Arvu, mis näitab, mitu mooli (või elektrolüüdi molekuli) lahustunud aine moolide (või molekulide) arvust on lagunenud ioonideks, nimetatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmeks ja tähistatakse tähega α :

$$\alpha = \frac{\text{lahustunud aine ioonideks lagunenud moolide arv}}{\text{lahustunud aine moolide arv}} .$$

Dissotsiatsiooniastme arvuline väärtus asub vahemikus 0 (elektrolüüt ei ole dissotsieerunud ioonideks) kuni 1 (elektrolüüt on täielikult dissotsieerunud ioonideks).

Nii näiteks väljendus "0,01 N etaanhappe dissotsiatsiooniaste $\alpha = 0,0419$ " tähendab seda, et nimetatud kontsentratsiooni korral on 0,0419 (ehk 4,19 %) CH_3COOH üldisest kogusest H^+ ja CH_3COO^- ioonideks dissotsieerunud,

kuna 0,9581 (ehk 95,81%) CH_3COOH -st on lahuses dissotsieerumata molekulide kujul.

Elektrolüüdi dissotsiatsioonlaste sõltub paljudest teguritest, nagu:

1. Elektrolüüdi iseloomust. Elektrolüüte võib jaotada vastavalt nende dissotsiatsioonile lahustes tugevateks ja nõrkadeks elektrolüütideks.

Vesilahustes täielikult ioonideks dissotsieeruvaid elektrolüüte nimetatakse tugevateks elektrolüütideks. Siia kuuluvad hapetest soolhape, vesinikbromiidhape, vesinikjodiidhape, lämmastikhape, väävelhape jt.; alustest naatrium-, kaalium-, kaltsium- ja baariumhüdrokxiid. Peaaegu kõik soolad on tugevad elektrolüüdid. Lahustes ainult osaliselt dissotsieeruvaid ja väikese arvu ioone moodustavaid elektrolüüte nimetatakse nõrkadeks elektrolüütideks. Siia kuuluvad paljud happed (näit. etaanhape, boorhape, süsihape, divesiniksulfiidhape), NH_3 -vesilahus, raskesti lahustuvad alused.

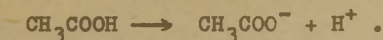
2. Lahusti iseloomust. Ühe ja sama elektrolüüdi dissotsiatsioonlaste erinevates lahustites on erinev. Polaarseste molekulidega lahustites on dissotsiatsioon suurem.

3. Lahuse kontsentratsioonist. Lahuse lahjendamisel kasvab elektrolüüdi dissotsiatsioonlaste, kuna ioonide kokkupõrkumise tõenäosus väheneb.

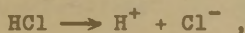
4. Teiste elektrolüütide olemasolust lahuses. Teised elektrolüüdid avaldavad suurt mõju antud elektrolüüdi dissotsiatsioonlastmele ainult sel juhul, kui nad moodustavad samu ioone, nagu antud elektrolüüt.

Oletame, et lahuses on etaanhape, mis vähesel mää-

ral laguneb ioonideks:



Sellele lahusele soolhappe lisamisel, mis tugevalt dissotsieerub vastavalt võrrandile

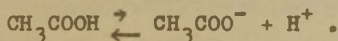


kasvab vesinikioonide kontsentratsioon. Kuna vesinikioonid on ka etaanhappe dissotsiatsiooni produktiks, siis nihkub tasakaal soolhappe lisamise tulemusena etaanhappe dissotsieerumata molekulide moodustumise suunas. Samasugust toimet avaldavad ka teised tugevad happed ja vees lahustuvad etaanhappe soolad. Viimaste lisamisel tõuseb lahuses etanaatioonide (CH_3COO^-) kontsentratsioon, mis samuti viib etaanhappe dissotsiatsiooniastme vähenemisele.

5. Temperatuurist. Harilikult dissotsiatsiooniaste vähesel määral kahaneb temperatuuri tõusuga. Üksikutel elektrolüütidel (nagu veel) põhjustab aga temperatuuri tõus dissotsiatsiooniastme suurenemist.

§ 9. Elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant.

Nõrga või keskmise tugevusega elektrolüüdi lahustamisel vees saabub kiiresti tasakaal dissotsieerumata molekulide ja tekkivate ioonide vahel. Näiteks võib etaanhappelahuses seda tasakaalu väljendada järgmise võrrandiga:



Rakendades sellele protsessile massitoimeseadust,

saame:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Saadud konstanti K nimetatakse antud elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstandiks. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 131-133.)

Üldjuhul väljendatakse elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant võrrandiga

$$K = \frac{C_k \cdot C_a}{C_M}$$

kus suurused C_k ja C_a on antud elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonid ja C_M elektrolüüdi dissotsieerumata molekulide kontsentratsioon. Vastavalt massitoimeseadusele on dissotsiatsioonikonstant konstantsel temperatuuril antud elektrolüüdi jaoks püsiv suurus, mis ei sõltu lahuse kontsentratsiooni muutusest. Mida suurem on dissotsiatsioonikonstandi arvuline väärtus, seda rohkem on elektrolüüt tasakaalu korral lagunenud ioonideks ja vastupidi. Seega iseloomustab dissotsiatsioonikonstant paremini kui dissotsiatsiooniasete elektrolüüdi võimet laguneda ioonideks.

Dissotsiatsioonikonstandi võrrandist nähtub, et ühe iooni kontsentratsiooni, näiteks C_a suurendamine põhjustab korrutise $C_k \cdot C_a$ suurenemise ja tasakaalu nihkumise dissotsieerumata molekulide C_M tekkimise suunas. Kui näiteks etanahappelahusele lisada naatriumetanaati

(suurendades seega CH_3COO^- -ioonide kontsentratsiooni), väheneb etaanhappe molekulide dissotsiatsioon ning tasakaal lahuses nihkub dissotsieerumata CH_3COOH molekulide tekkimise suunas.

Järelikult väheneb nõrga või keskmise tugevusega elektrolüüdi dissotsiatsioon järsult tema lahusele tugeva, samanimelisi ioone sisaldava elektrolüüdi lisamisel.

§ 10. Tugevate elektrolüütide teooria põhiseisukohad.

Ioonide aktiivsus.

Tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad vesilahustes täielikult ja seepärast on nende vesilahustes ioonide kontsentratsioon suhteliselt suurem kui nõrkade elektrolüütide puhul. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 135 - 136.) Lahuse kontsentratsiooni suurenemisel kasvab ioonide arv, kuid samal ajal kasvab ka nende ioonide vastastikune elektrostaatiline mõju, mille tulemusena loob iga ioon enese ümber vastasnimeliselt laetud ioonide atmosfääri. Sellise atmosfääri olemasolu vähendab ioonide keemilist aktiivsust lahuses, samuti ka nende liikuvust elektriväljas. Seetõttu käituvad tugevad elektrolüüdid (välja arvatud äärmiselt lahjendatud lahused) lahuses selliselt, nagu polekski nad täielikult dissotsieerunud ja omaksid mingisuguse lahuse kontsentratsioonist sõltuva dissotsiatsiooniastme väärtuse. Sellepärast ei saa ioonide kontsentratsioon täielikult iseloomustada lahuse omadusi ilma ioonide vastastikuseid jõude arvestamata. Tugevate elektrolüütide eksperimentaalselt määratav dissotsiatsiooniaste

on väiksem kui üks ja seda nimetatakse näivaks dissotsiatsiooniastmeks. Seepärast määratakse paljude tugevate elektrolüütide keemilised ja füüsikalised omadused mitte lahuses leiduvate ioonide tegeliku kontsentratsiooniga, vaid nn. ioonide efektiivse või näiva kontsentratsiooniga, mida tavaliselt nimetatakse ioonide aktiivseks kontsentratsiooniks ehk lihtsalt aktiivsuseks. Seega on aktiivsus a_{ioon} iooni toimiv, kuid tinglik kontsentratsioon. Ta sõltub iooni tegelikust, tugeva elektrolüüdi vees lahustamisel tekkivast kontsentratsioonist C_{ioon} (g-ioon/dm^3). Antud liiki ioonide aktiivsuse ja nende tegeliku kontsentratsiooni vahel on järgmine seos:

$$a_{\text{ioon}} = f \cdot C_{\text{ioon}},$$

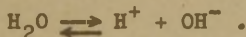
kus f on tegur, mis peegeldab antud iooni vastastikust toimet ümbritseva keskkonnaga.

Iooni toimivat aktiivset kontsentratsiooni nimetatakse lühidalt aktiivsuseks ja tegurit f aktiivsusteguriks. Iooni aktiivsustegur oleneb kõikide lahuses olevate ioonide kontsentratsioonist ja laengust.

Aktiivsustegur on tavaliselt väiksem kui üks ja ainult lahuse väga suure lahjenduse korral, kui isenimeliste ioonide omavaheline kaugus muutub küllalt suureks ja ioonidevahelised jõud ei avalda enam mõju ioonide liikumisele (nende külgetõmbejõud läheneb nullile), läheneb aktiivsusteguri väärtus ühele. Sel juhul $a_{\text{ioon}} \approx C_{\text{ioon}}$, s. o. ioonide liikumine lahuses ei ole takistatud. Neil juhtudel võib arvutuste lihtsustamise eesmärgil kasutada aktiivsuse asemel kontsentratsioone.

§ 11. Vee ioonkorrutis ja vesinikeksponent.

Puhas destilleeritud vesi juhib vähesel määral elektrivoolu. Järelikult on vee molekulid dissotsieerunud vähesel määral vesinik- ja hüdroksiidioonideks:



Rakendades massitoimeseadust vee elektrolüütilisele dissotsiatsioonile, saame:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{ehk} \quad [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] .$$

Kuna vee dissotsiatsioonilaste on äärmiselt väike, siis võib vee dissotsieerumata osa kontsentratsiooni pidada jäävaks suuruseks. Järelikult võib viimase võrrandi kirjutada kujul:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{v}} , \quad \text{kusjuures} \quad K_{\text{v}} = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] .$$

Konstantsetel tingimustel on K_{v} jääv suurus ning seda nimetatakse vee ioonkorrutiseks. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 142 - 147.) Puhta vee elektrijuhtivuse mõõtmise alusel leiti, et temperatuuril 25°C $K_{\text{v}} = 10^{-14}$. Temperatuuri tõstmisel vee ioonkorrutis suureneb.

Vee molekuli dissotsiatsioonil tekib üks vesinikioon ja üks hüdroksiidioon. Järelikult võib puhta vee puhul kirjutada:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{v}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-iooni/dm}^3 .$$

Lahuseid, milles H^+ -ioonide kontsentratsioon võrdub OH^- -ioonide kontsentratsiooniga, nimetatakse neutraalseteks lahusteks.

Happe lisamisel veele muutub H^+ -ioonide kontsentratsioon suuremaks OH^- -ioonide kontsentratsioonist. Vastupidi sellele tõstab leelise lisamine OH^- -ioonide kontsentratsiooni, kusjuures väheneb H^+ -ioonide kontsentratsioon.

Vesinikioonide kontsentratsioon näitab keskkonna iseloomu:

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ neutraalne keskkond,

$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ happeline keskkond,

$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ aluseline keskkond.

Keskkonna reaktsiooni väljendatakse tavaliselt vesinikeksponendi (pH) abil, mis on seotud vesinikioonide kontsentratsiooniga järgmiselt:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Neutraalses keskkonnas $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, happelises keskkonnas $pH < 7$ ja aluselises keskkonnas $pH > 7$.

Teades vesinikioonide kontsentratsiooni, saab arvutada lahuse pH ja vastupidi, lahuse pH järgi on kerge määrata H^+ -ioonide kontsentratsiooni.

Näited:

1. Leida lahuse pH, kui $[H^+] = 10^{-6}$ g-ioon/dm³.

Lahendus: $pH = -\lg 10^{-6} = -(-6 \lg 10) = 6$.

2. Leida $[H^+]$ lahuses, kui $pH = 4,85$.

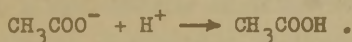
Lahendus: $pH = -\lg [H^+] = 4,85$; $\lg [H^+] = -4,85 = 5,15$.

Siit: $[H^+] = 1,43 \cdot 10^{-5}$ g-ioon/dm³.

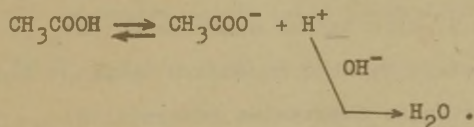
§ 12. Puhverlahused.

Keemilise analüüsi käigus on vaja tihti luua sellist reaktsioonikeskkonda, kus vesinikioonide kontsentratsioon jääb praktiliselt muutumatuks lahuse lahjendamisel või happe ja aluste lisamisel. Lahuseid, mille pH muutub väga vähe väikeste hulcade tugevate hapete või aluste lisamisel ja peaaegu ei sõltu lahjendamisest, nimetatakse puhverlahusteks. Puhverlahused koosnevad nõrgast hapest ja selle soolast või nõrgast alusest ja selle soolast, näiteks CH_3COOH ja CH_3COONa või $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja NH_4Cl .

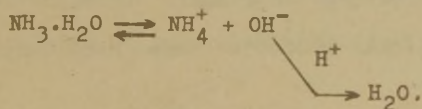
Puhverlahuste omadus säilitada pH-d peaaegu muutumatuks väikeste hulkade tugevate hapete ja aluste lisamisel põhineb nõrkade elektrolüütide moodustumisel. Näiteks soolhappe lisamisel etanaatpuhverlahusele (CH_3COOH ja CH_3COONa) moodustab CH_3COO^- -ioon H^+ -iooniga etanhappe:



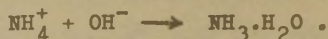
Naatriumhüdroksiidi lisamisel moodustab etaanhappe H^+ -ioon OH^- -iooniga vee:



Soolhappe lisamisel ammooniumpuhverlahusele ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja NH_4Cl) toimub reaktsioon aluse OH^- -ioonide ja happe H^+ -ioonide vahel ning moodustub vesi:



NaOH lisamisel moodustab soola NH_4^+ -ioon aluse OH^- -iooniga ammoniaagi vesilahuse:

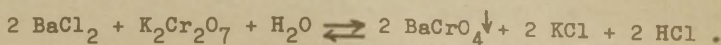


Seega tugeva happe või aluse lisamine etanaat- või ammooniumpuhverlahusele peaaegu ei muuda vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsiooni, sest moodustuvad vähe-dissotsieeruvad ühendid: CH_3COOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja H_2O .

Lahuse puhvermõju on piiratud puhvermahtuvusega. Puhvermahtuvust mõõdetakse tugeva happe või tugeva aluse gramm-ekvivalentide hulgaga, mida on vaja lisada 1 liit-rile puhverlahusele selle pH muutmiseks ühe ühiku võr-ra.

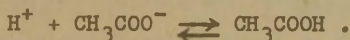
Puhverlahuseid kasutatakse tihti katioonide rühmade eraldamisel ja ionide tõestamisel. Näiteks III rühma katioonid eraldatakse I ja II rühma katioonidest $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel ammooniumpuhverlahuse manulusel (pH = 8,0–8,5). See-juures sadenevad täielikult kõik III rühma katioonid, la-husesse jäävad aga I ja II rühma katioonid. Kui sadestami-sel $\text{pH} < 6$, siis Mn^{2+} -ioonid ei sadene täielikult. Kui aga $\text{pH} > 9$, siis hakkab sadenema $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ja $\text{Al}(\text{OH})_3$ ei sa-dene täielikult, kuna moodustub lahustuv aluminaat. Seega on puhverlahuse kasutamine hädavajalik.

II rühma katioonid Ba^{2+} ja Ca^{2+} eraldatakse teine-teisest $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ abil, mis sadestab Ba^{2+} -ioonid:



Reaktsioonil moodustuv tugev hape lahustab BaCrO_4

ja seega viimase sadenemine ei ole täielik. Täielikuks sadenemiseks on vaja siduda reaktsioonil tekkivad H^+ -ioonid vähedissotsieeruvaks ühendiks. Selleks lisatakse lahusele CH_3COONa , mille CH_3COO^- -ioonid seovad H^+ -ioonid etaanhappeks:

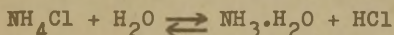


Seejuures moodustub etanaatpuhverlahus, mille $pH = 4 - 5$. Nendes tingimustes on $BaCrO_4$ sadenemine täielik, Ca^{2+} -ioonid jäävad aga lahusesse.

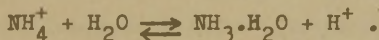
§ 13. Soolade hüdroolüüs.

Soola hüdroolüüsiks nimetatakse lahustunud soola ioonide reageerimist vee H^+ - ja OH^- -ioonidega, millega kaaseb keskkonna pH muutumine. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 148-153.) Soola hüdroolüüsil nihkub vee dissotsiatsiooni tasakaal. Selle tagajärjel on enamikul soolade lahustel happeline või aluseline reaktsioon. Vaatleme soolade hüdroolüüsi tüüpilisi juhtumeid.

1. Nõrga aluse ja tugeva happe soola hüdroolüüs:



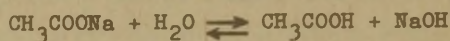
ehk ioonivõrrandina:



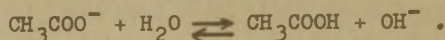
NH_4^+ -ioonid reageerivad vee OH^- -ioonidega, moodustades vähedissotsieeruva $NH_3 \cdot H_2O$. Cl^- -ioonid aga ei ühine H^+ -ioonidega, sest soolhape on tugev elektrolüüt. Selle taga-

järjel tekib lahuses H^+ -ioonide liig ja järelikult omandab sellise soola vesilahus happelise reaktsiooni.

2. Nõrga happe ja tugeva aluse soola hüdroolüüs:

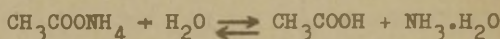


ehkioonivõrrandina:

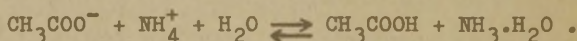


Hüdroolüüsi tulemusena tekib lahusesse vähedissotsieeruv hape CH_3COOH ja kogunevad OH^- -ioonid. Järelikult põhjustab nõrga happe ja tugeva aluse soola hüdroolüüs OH^- -ioonide kontsentratsiooni suurenemise lahuses ja sellise soola vesilahus omandab aluselise reaktsiooni.

3. Nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdroolüüs:



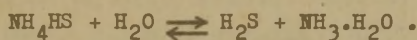
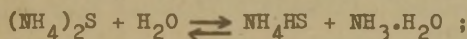
ehkioonivõrrandina:



Nagu nähtub toodud reaktsioonivõrrandeist, seotakse nõrgast hapest ja nõrgast alusest moodustunud soolade hüdroolüüsil nii vee H^+ - kui ka OH^- -ioonid ning tekib kaks nõrka elektrolüüti. Kuna CH_3COONH_4 hüdroolüüsil tekkiva happe ja aluse dissotsiatsioonikonstantide suurused on väga lähedased, siis reageerivad veioonid CH_3COO^- -anioonidega ja NH_4^+ -katioonidega umbes ühesugusel määral. Seetõttu vabade H^+ - ja OH^- -ioonide kontsentratsioon lahuses peaaegu ei muutu ja CH_3COONH_4 -lahus jääb praktiliselt neutraalseks. Selliste soolade hüdroolüüsil on lahuse reaktsioon

neutraalne ainult siis, kui hüdroolüüsil moodustunud happel ja alusel on lähedased dissotsiatsioonikonstantide väärtused.

Nõrkadest mitmealuselistest hüdroksiididest või nõrkadest mitmealuselistest hapetest moodustunud soolade hüdroolüüs kulgeb astmeliselt. Näiteks nõrgast kahealuselisest hapest ja nõrgast alusest moodustunud soola hüdroolüüsi väljendavad võrrandid:



Kui vees on lahustatud tugeva aluse ja tugeva happe sool, näiteks NaCl, siis ei moodusta Na^+ - ja Cl^- -ioonid vee H^+ - ja OH^- -ioonidega vähedissotsieeruvaid ühendeid. Sel juhul ei ole tasakaal vee dissotsieerumata molekulide ja ioonide vahel häiritud. Niisuguste soolade lahused jäävad neutraalseks. Seega tugeva aluse ja tugeva happe soolad ei hüdroolüüsu.

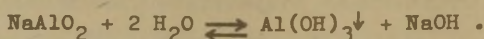
Soolade hüdroolüüs on pöörduv protsess, mida kvantitatiivselt iseloomustatakse hüdroolüüsiastmega β :

$$\beta = \frac{\text{soola hüdroolüüsunud moolide arv}}{\text{soola lahustunud moolide üldarv}} .$$

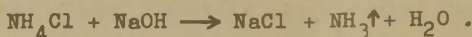
Lahuse lahjendamine ja temperatuuri tõstmine suurendavad soola hüdroolüüsiastet.

Keemilises analüüsis on hüdroolüüsireaktsioonidel suur tähtsus. Näiteks kasutatakse hüdroolüüsireaktsiooni Al^{3+} -ioonide tõestamiseks aluminaadilahuses. Aluminaat hüdroolüüsi-

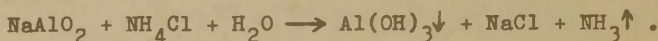
sub, millega kaasneb $\text{Al}(\text{OH})_3$ sademe moodustumine:



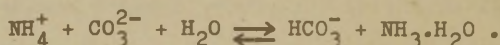
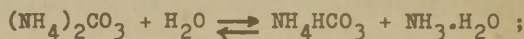
Hüdrolüüsi soodustamiseks lisatakse NH_4Cl ja kuumutatakse. Reaktsioonil tekkinud NaOH reageerib NH_4Cl -iga:



Selle reaktsiooni tagajärjel rikutakse hüdrolüüsi tasakaal ja sadeneb $\text{Al}(\text{OH})_3$. Liites eespool toodud reaktsioonid, saame:



Analüüsi seisukohalt pole hüdrolüüs alati soovitatav nähtus. Näiteks II rühma katioonide rühmareaktiiv $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hüdrolüüsib kergesti:



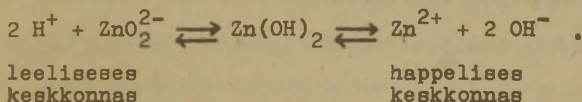
Kuna tekkinud HCO_3^- -ioonid ei sadesta II rühma katioone, siis pole I ja II rühma eraldamine täielik. Hüdrolüüsi takistamiseks lisatakse NH_3 -lahust, mis nihutab $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hüdrolüüsireaktsiooni tasakaalu vasakule.

Analoogiline nähtus esineb ka III rühma katioonide sadestamisel $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ga.

§ 14. Amfoteersed hüdroksiidid.

Peale tüüpiliste hapete ja tüüpiliste aluste tuntakse hüdroksiide, millel on nii hapete kui ka aluste omadusi. Niisuguseid hüdroksiide nimetatakse amfoteerseteks. (Täiendavalt vt. ÜK, lk. 126 - 127) Neutraalses keskkonnas dissotsieeruvad nad kahteviisi, eraldades nii H^+ -ioone kui ka OH^- -ioone. Leeliseses keskkonnas nihkub amfoteerse hüdroksiidi dissotsiatsiooni tasakaal H^+ -ioonide, happelises keskkonnas OH^- -ioonide tekkimise suunas. Järelikult käitub amfoteerne hüdroksiid tugevate aluste suhtes nagu hape, tugevate hapete suhtes nagu alus.

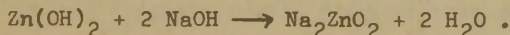
Amfoteersete hüdroksiidide hulka kuuluvad näiteks $Zn(OH)_2$ ja $Al(OH)_3$. Amfoteersete hüdroksiidide dissotsiatsiooni iseloomu võib selgitada tsinkhüdroksiidi näitel:



Amfoteersed hüdroksiidid lahustuvad vees väga vähe. Kahe-suunalise dissotsiatsiooni tõttu lahustuvad nad nii hästi hapetes kui ka leelistes. Mõlemal juhul tekivad soolad. Näiteks $Zn(OH)_2$ lahustumisel soolhappes tekib tsinkkloriid:



Kui aga tsinkhüdroksiid reageerib naatriumhüdroksiidiga, moodustub naatriumtsinkaat:



Hüdroksiidide amfoteersusel on suur tähtsus keemilise analüüsi läbiviimisel . Amfoteersuse alusel saab eraldada ioone. Näiteks võib eraldada Al^{3+} -, Zn^{2+} - ja Cr^{3+} -ioonid kõigist teistest III rühma katioonidest, kasutades nimetatud katioonide hüdroksiidide amfoteersust. Leelise liia ja oksüdeerija manulusel tekivad lahuses järgmised ioonid: AlO_2^- , ZnO_2^{2-} ja CrO_4^{2-} . Teised III rühma katioonid sadenevad hüdroksiididena: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a ü l e s a n d e d .

1. Missuguste suurustega saab kvantitatiivselt iseloomustada keskkonna reaktsiooni?
2. Kui suur on allpool toodud lahuste vesinikioonide kontsentratsioon ja pH: 0,001 N HCl, 0,0001 N NaOH, 0,0001 N HNO_3 , 0,001 N KOH, arvestades, et nad täielikult dissotsieeruvad?
3. Kui palju muutub destilleeritud vee pH, kui selle ühes liitris lahustada 0,005 mooli H_2SO_4 ?
4. Hüdroksiidioonide kontsentratsioon lahuses on $3,2 \cdot 10^{-8}$ g-iooni/ dm^3 . Leida lahuse pH.
5. Leida vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioon lahustes, mille pH võrdub: 4,3; 7,8; 9,2.
6. Kirjutada järgmiste soolade hüdroolüüsi võrrandid ioonilisel kujul: CH_3COOK , NaHCO_3 , FeSO_4 , AlCl_3 .

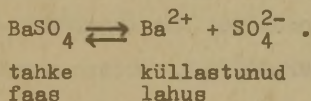
III p e a t ü k k .

TASAKAALUD HETEROGEENSESETES SÜSTEEMIDES.

§ 15. Lahustuvuskorrutis.

(Täiendavalt vt. ÜK, § 64, lk. 136 - 138.) Raskesti lahustuva elektrolüüdi lahustumisel toimub paralleelselt kaks protsessi: ionide üleminek lahusesse ja lahustunud aine kristallisatsioon. Aine sadestumise kiirus kasvab aine kontsentratsiooni suurenemisega lahuses. Lõpuks muutub aine sadestumise kiirus võrdseks tema lahustumise kiirusega, s. o. lahusesse läinud ionide ja lahustatava aine tahke faasi vahel tekib dünaamiline tasakaal: ajaühikus läheb lahusesse samasugune hulk ainet, nagu teda kristalliseerub sademe pinnal.

Kui võtta raskesti lahustuva soola BaSO_4 küllastunud lahus, tekib sademe BaSO_4 ja lahuses olevate Ba^{2+} ja SO_4^{2-} -ioonide vahel dünaamiline tasakaal:



Rakendades sellele tasakaalule massitoimeseadust ja võttes arvesse, et tahke faasi BaSO_4 kontsentratsioon on

konstantne suurus, võime kirjutada:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K.$$

Võrrandist nähtub, et raskesti lahustuva elektrolüüdi küllastunud lahuses on tema ionide kontsentratsioonide korrutis antud temperatuuril jääv suurus. Seda suurust nimetatakse lahustuvuskorrutiseks ja märgitakse tähega L .

Kui raskesti lahustuva elektrolüüdi ionide kontsentratsioonide korrutis lahuses on tema lahustuvuskorrutisest väiksem:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] < L_{\text{BaSO}_4},$$

ei ole lahus küllastunud ja temas võib veel lahustada baariumsulfaati. Kui lahuses olevate ionide kontsentratsioonide korrutis ületab lahustuvuskorrutise:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > L_{\text{BaSO}_4},$$

on lahus üleküllastunud ja BaSO_4 hakkab välja sadenema. Kui näiteks BaCl_2 lisamisega suurendada Ba^{2+} -ioonide kontsentratsiooni BaSO_4 küllastunud lahuses, siis põhjustab see otsekohe BaSO_4 sademe tekkimise. Sademe tekkimine kestab niikaua, kuni Ba^{2+} - ja SO_4^{2-} -ioonide kontsentratsioonide korrutis muutub võrdseks BaSO_4 lahustuvuskorrutisega. Järelikult väheneb raskesti lahustuva elektrolüüdi lahustuvus tema lahusele samanimeliste ionide lisamisel.

Elektrolüüdi lahustuvuskorrutise suuruse järgi võib arvutada tema lahustuvuse ja vastupidi - teades aine lahustuvust, võib arvutada tema lahustuvuskorrutise.

Näide 1. Baariumsulfaadi lahustuvus temperatuuril 25° C on $1,05 \cdot 10^{-5}$ mool/dm³. Arvutada lahustuvuskorrutis.

Lahendus: Ba²⁺- ja SO₄²⁻-ioonide kontsentratsioon võrdub arvuliselt lahustunud soola kontsentratsiooniga:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ g-ioon/dm}^3.$$

Seega:

$$L_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Näide 2. AgCl lahustuvuskorrutis on $1,56 \cdot 10^{-10}$. Arvutada lahustuvus vees S_{AgCl} väljendatuna milligrammides dm³ kohta.

Lahendus: Et $[Ag^+] = [Cl^-]$, siis

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-].$$

Ülesande tingimuste järgi

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10},$$

millest

$$S_{AgCl}^2 = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ ja}$$

$$S_{AgCl} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mool/dm}^3.$$

Et väljendada lahustuvust milligrammides dm³ kohta, korrutame leitud suuruse AgCl molekulmassiga, mis võrdub 143,34 ja 1000-ga, sest 1 g = 1000 mg.

Siis saame:

$$S_{AgCl} = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 143,34 \cdot 1000 = 1,79 \text{ mg/dm}^3.$$

§ 16. Sademete teke ja lahustumine.

Vaatleme lahustuvuskorrutise rakendamise näiteid sademete tekkimise ja lahustumise selgitamiseks ning tingimuste loomiseks ioonide täielikumaks sadestamiseks.

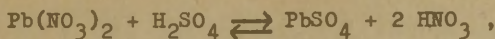
Olgu vaja sadestada Ca^{2+} -ioonid kaltsiumoksalaadina 0,01 M CaCl_2 -lahusest. Kui sellele lahusele lisada võrdne kogus 0,01 M naatriumoksalaadilahust ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), siis võrduvad lahuste kokkuvalamise momendil Ca^{2+} - ja $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonide kontsentratsioonid 0,005 g-ioon/dm³. Ioonkorrutis on siis

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,005 \cdot 0,005 = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

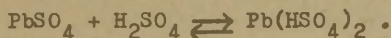
Kuna saadud ioonkorrutis ületab tugevasti CaC_2O_4 lahustuvuskorrutise ($2,57 \cdot 10^{-9}$), siis on lahus üleküllastunud ja osa CaC_2O_4 eraldub sademena.

Kui CaC_2O_4 küllastunud lahusele lisada sadestava reaktiiv ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) liig, siis sadenevad Ca^{2+} -ioonid täielikult. Täiendava hulga $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -lahuse lisamisel kasvab oksalaatioonide kontsentratsioon ja ioonkorrutis $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ muutub suuremaks kui $L_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$, mille tõttu osa lahusesse jäänud Ca^{2+} -ioone sadeneb.

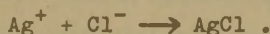
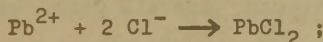
Eeltoodust järeldub, et ioonide täielikumaks sadestamiseks on vaja lisada sadestavat reaktiiv liias. See liig ei tohi aga olla ülearu suur. Sadestava reaktiiv suure liia puhul võib sademe lahustuvus suureneda, kui sademe ja reaktiiv liia reageerimisel tekivad lahustuvad ühendid. Näiteks kui $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lahusele lisada järk-järgult H_2SO_4 , siis algul moodustub PbSO_4 sade:



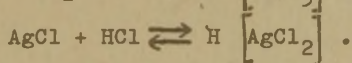
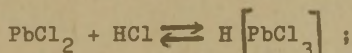
mis edasisel H_2SO_4 lisamisel lahustub happelise soola tekkimise tõttu:



Analüüsi käigus sadestatakse Pb^{2+} - ja Ag^+ -ioonid lahjendatud soolhappega:

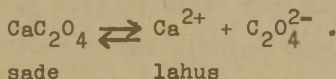


Kontsentreeritud soolhappe toimel lahustuvad mõlemad sademed kompleksühendite tekkimise tõttu:



Kvalitatiivse analüüsi reaktsioonide teostamisel on sageli vaja sademeid lahustada. Mingi elektrolüüdi sademe lahustamiseks tuleb luua tingimused, mille juures selle elektrolüüdi ionide kontsentratsioonide korrutis lahuses muutub väiksemaks tema lahustuvuskorrutisest.

Näitena vaatleme CaC_2O_4 sademe lahustumist soolhappes. CaC_2O_4 sademe ja lahuses olevate Ca^{2+} - ja $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ionide vahel valitseb tasakaal:



Sellele lahusele soolhappe lisamisel ühinevad viimase H^+ -ioonid $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonidega vähedissotsieeruvateks ohtlikhappe molekulideks. Seetõttu väheneb $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ionide kont-

zentratsioon lahuses jaioonkorrutis $[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$ muutub väiksemaks kui $L_{CaC_2O_4}$. Selle tulemusena muutub lahuse CaC_2O_4 suhtes küllastamatuks ja CaC_2O_4 sade hakkab lahustuma. Lahustumine kestab seni, kuniioonkorrutis $[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$ saab uuesti võrdseks $L_{CaC_2O_4}$ väärtusega, mille järel saabub tasakaal. Kui aga happe lisamist jätkatakse, siis rikutakse pidevalt seda tasakaalu ja üha uued sademe hulgad lahustuvad. Lõpuks lahustub kogu sade.

Järelikult tuleb sademe lahustamiseks siduda vähedissotsieeruvaks ühendiks üksioonidest, mida see sade saadab lahusesse.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a ü l e s a n d e d .

1. Selgitage lahustuvuskorrutise mõiste abil sademe tekkimist.
2. Selgitage Ag_2CrO_4 lahustumist soolhappes.
3. ZnS lahustuvus temperatuuril $25^\circ C$ on $1,02 \cdot 10^{-10} g/100 cm^3$.
Leida ZnS lahustuvuskorrutis.
4. $Mg(OH)_2$ lahustuvus temperatuuril $25^\circ C$ on $1,11 \cdot 10^{-4}$ mool/ dm^3 . Leida $Mg(OH)_2$ lahustuvuskorrutis.
5. Kui suur on Ag^+ -ioonide kontsentratsioon $AgSCN$ küllastunud lahuses temperatuuril $25^\circ C$, kui $L_{AgSCN} = 1,16 \cdot 10^{-12}$?
6. $0,01 M CaCl_2$ -lahusele lisati temperatuuril $18^\circ C$ võrd-

ne kogus 0,1 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -lahust. Kas seejuures tekkis CaC_2O_4 sade, kui $L_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ sel temperatuuril on $2,57 \cdot 10^{-9}$?

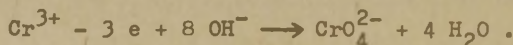
7. PbSO_4 lahustuvuskorrutis temperatuuril 25°C on $1,8 \cdot 10^{-8}$. Kas võrdsete ruumalade 0,001 M PbCl_2 - ja H_2SO_4 -lahuste kokkuvalamisel tekib PbSO_4 sade?

IV p e a t ü k k .

REDUKTSIOONI-OKSÜDATSIOONI REAKTSIOONID (REDOKSREAKTSIOONID).

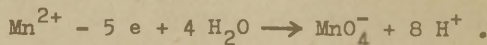
§ 17. Redoksreaktsioonide kasutamisest analüüsis.

Redoksreaktsioone kasutatakse laialdaselt üksikute ioonide eraldamisel, nende kvalitatiivsel tõestamisel ja kvantitatiivsel määramisel. Näiteks III analüütilise rühma katioonide analüüsil Cr^{3+} -ioonide eraldamiseks Fe^{3+} - ja Mn^{2+} -ioonidest oksüdeeritakse Cr^{3+} -ioonid CrO_4^{2-} -ioonideks leelises keskkonnas:

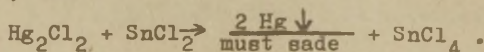


Seejuures jäävad CrO_4^{2-} -ioonid lahusesse, Fe^{3+} ja Mn^{2+} -ioonid aga sadenevad vastavalt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -na ja H_2MnO_3 -na.

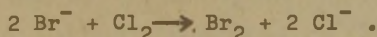
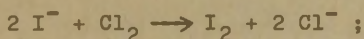
Mn^{2+} -ioonid tõestatakse nende oksüdeerimisel intensiivse lilla värvusega MnO_4^- -ioonideks:



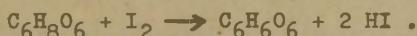
Hg_2^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Sn^{2+} -, Sb^{3+} - ja Bi^{3+} -ioonide tõestamisel viiakse nad vastavate redutseerijate toimel elementsesse olekusse, näiteks



Redoksreaktsioone kasutatakse ka paljude anioonide tõestamisel. Nii näiteks I^- ja Br^- -ioonide olemasolu lahuses tehakse kindlaks Cl_2 toimel eralduva I_2 ja Br_2 järgi, mis lahustudes orgaanilises lahustis (benseen, kloroform) värvivad viimase lillaks (I_2) või pruuniks (Br_2):

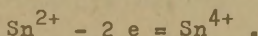
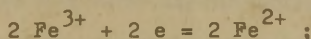
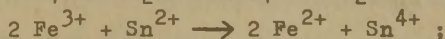


Redoksreaktsioonidel põhinevad paljud kvantitatiivse analüüsi meetodid. Näiteks askorbiinhappe (C-vitamiin) kvantitatiivne määramine toimub tiitrimisel kindla kontsentratsiooniga joodilahusega:



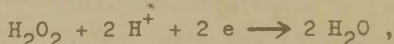
Et vältida vigu redoksreaktsioonide kasutamisel analüütilistel eesmärkidel, tuleb hästi tunda redoksreaktsioonide olemust ja osata õigesti koostada redoksreaktsioonide võrrandeid (vt. ÜK, § 73 - 75, lk. 162 - 172).

Redutseerumis- ja oksüdeerumisprotsessid on teineteisega lahutamatult seotud: kui ühed aatomid või ioonid oksüdeeruvad, siis samal ajal teised redutseeruvad:

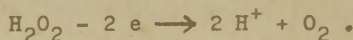


Oksüdeerijateks ja redutseerijateks võivad olla aatomid, ioonid või molekulid. Paljud ained esinevad analüüsi

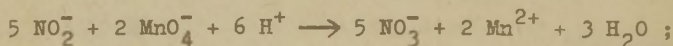
lääbiviimisel alati oksüdeerijatena (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J_2 jt.) või redutseerijatena (H_2S , KI jt.). Mõned ained, olenevalt reaktsiooni läbiviimise tingimustest ja ainetest, millega nad reageerivad, võivad ühel juhul esineda oksüdeerijatena, teisel juhul aga redutseerijatena. Näiteks on H_2O_2 happelises keskkonnas jodiidide suhtes oksüdeerija, kaaliumperman-ganaadi suhtes aga redutseerija. Esimesel juhul seovad H_2O_2 molekulid elektrone:



teisel juhul H_2O_2 molekulid kaotavad elektrone:



Nitritid, reageerides happelises keskkonnas KMnO_4 -ga, oksüdeeruvad ise kuni nitraatideni, esinedes seega redutseerijatena. Reageerides aga jodiididega, redutseeruvad NO_2^- ioonid kuni NO -ni ja on seega oksüdeerijateks:



§ 18. Redoksreaktsioonide teostamine.

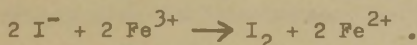
a. Redutseerijate ja oksüdeerijate valik.

Oksüdeerijad ja redutseerijad erinevad oma aktiivsuse (tugevuse) poolest.

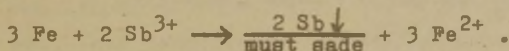
Mida kergemini mingi aatom või ioon elektrone kaotab, seda tugevam redutseerija ta on; mida suurem on mingi aatomi või iooni kalduvus elektrone siduda, seda suurem on sel-

le aatomi või iooni kui oksüdeerija aktiivsus. Nimetatud asjaolu tuleb arvestada oksüdeerijate ja redutseerijate valikul ühe või teise iooni eraldamiseks, tõestamiseks või määramiseks.

Redutseerijate ja oksüdeerijate aktiivsuse kohta saame andmeid käsiraamatutest, kus on antud vastavate redokspaaride normaalsed redokspotentsiaalid (vt. näiteks Ю.Ю.Лурье.Справочник по аналитической химии. М., 1965, стр. 262). Näiteks vaba Cl_2 oksüdeerib nii I^- kui ka Br^- -ioone (vt. lk. 55). Fe^{3+} -ioonid seevastu ei ole võimelised Br^- -ioone Br_2 molekulideks oksüdeerima, kuigi nad kergesti oksüdeerivad I^- -ioone:



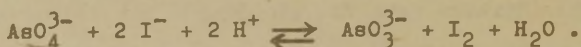
Seega on Cl_2 tugevam oksüdeerija kui Fe^{3+} -ioonid. I^- -ioonid aga, mis on võimelised Fe^{3+} -ioone Fe^{2+} -ioonideks redutseerima, kujutavad endast tugevamat redutseerijat kui Br^- -ioonid, mis ei ole suutelised Fe^{3+} -ioone redutseerima. See asjaolu võimaldab I^- -ioone kergesti tõestada Br^- -ioonide manulusel, kasutades oksüdeerijana Fe^{3+} -ioone. Metalne raud redutseerib Sb^{3+} -ioone:



Sn^{2+} -ioonid seejuures ei redutseeru. See võimaldab tõestada Sb^{3+} -ioone Sn^{2+} -ioonide manulusel. Sama reaktsiooni võib kasutada ka antimoni eraldamiseks.

b. Reaktsiooni läbiviimise tingimused.

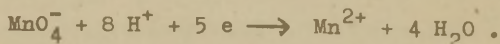
Redoksreaktsioonidel põhinevate analüütiliste reaktsioonide õnnestumine oleneb ka reaktsiooni läbiviimise tingimustest (reageerivate ainete kontsentratsioonid, lahuse pH, komplekse moodustavate reaktiivide või sadestite manulus). Näiteks IV analüütilise rühma kationide sadestamisel H_2S toimel redutseeritakse eelnevalt 5-valentse arseeni ioonid:



Sama reaktsiooni kasutatakse ka 5-valentse arseeni kvantitatiivsel määramisel. 5-valentse arseeni redutseerimiseks 3-valentseks tuleb reaktsioon läbi viia happelises lahuses I^- -ioonide küllalt suure liiaga. $\text{pH} = 8$ juures aga toimub reaktsioon vastupidises suunas (I_2 oksüdeerib AsO_3^{3-} -ioone). Seda reaktsiooni kasutatakse 3-valentse arseeni kvantitatiivsel määramisel.

Lahuse pH-st on suurel määral sõltuv nende redoksreaktsioonide suund ja kulgemise ulatus, mille lähte- või lõpp-produktide hulka kuuluvad H^+ - või OH^- -ioonid. Seda asjaolu kasutatakse analüüsis. Toome ühe näite:

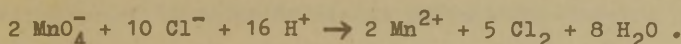
Kaaliumpermanganaati kasutatakse analüüsis kui tugevat oksüdeerijat:



KMnO_4 oksüdatsioonivõime oleneb aga lahuse happesusest.*

* Redoksreaktsioonide suuna ja ulatuse määramisel kasutatakse süsteemide redokspotentsiaalide väärtusi, mis ar-

Tugevalt happelises lahuses ($\text{pH} \leq 1$) on KMnO_4 suuteline oksüdeerima nii I^- , Br^- kui ka Cl^- -ioone:



H^+ -ioonide kontsentratsioon väheneb, ei ole Cl^- -ioonid enam suutelised redutseerima MnO_4^- -ioone ja väga nõrgalt happelises lahuses ($\text{pH} \sim 5$) redutseerivad MnO_4^- -ioone ainult I^- -ioonid. Seega on võimalik I^- -ioone tõestada Br^- ja Cl^- -ioonide juuresolekul.

Olulist mõju avaldavad redoksreaktsioonidele reaktiivid, mis moodustavad mõne reaktsioonist osavõtva iooniga

vutatakse Nernsti võrrandi alusel:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Oks}]}{[\text{Red}]},$$

kus E_0 - redokspaari normaalpotentsiaal (saadakse käsiraamatust);

n - ülekäinud elektronide arv;

$[\text{Oks}]$, $[\text{Red}]$ - oksüdeerija ja redutseerija kontsentratsioonid lahuses.

KMnO_4 oksüdatsioonivõime happelises lahuses määrab avaldis

$$E = 1,51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} .$$

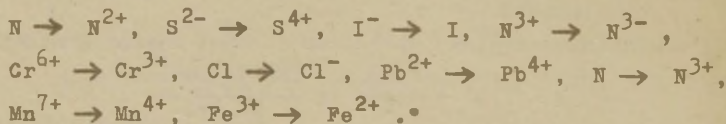
Kuna süsteemi redokspotentsiaal sõltub oksüdeerija ja redutseerija kontsentratsioonidest lahuses, siis kõik tegurid, mis muudavad nende kontsentratsioone (vähedissotsieeriva kompleksühendi teke, raskesti lahustuva ühendi moodustumine jne.), mõjutavad oluliselt redoksreaktsioonide suunda (võib kulgeda isegi vastassuunas) ja ulatust.

kompleksühendi või raskesti lahustuva ühendi, vähendades seega nende ionide kontsentratsiooni lahuses. Näiteks fosforhappe manulusel, mis seob Fe^{3+} -ioonid kompleksioonideks $[\text{FeHPO}_4]^+$, ei ole Fe^{3+} -ioonid suutelised oksüdeerima I^- -ioone I_2 molekulideks. Seega ei ole võimalik I^- -ioone selle reaktsiooni abil tõestada fosfaatioonide manulusel. Samasugust mõju avaldavad F^- -ioonid, sidudes Fe^{3+} -ioonid $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ionideks.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a ü l e s a n d e d .

1. Mille pooltest erinevad redoksreaktsioonid teistest keemilistest reaktsioonidest?

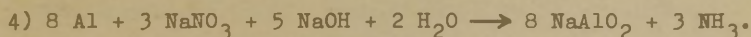
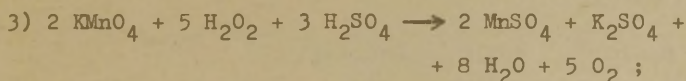
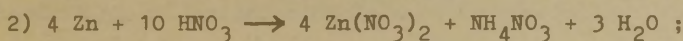
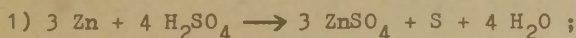
2. Millised alltoodud protsessid on oksüdeerumise-, millised redutseerumisprotsessid?



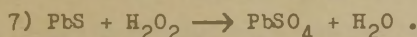
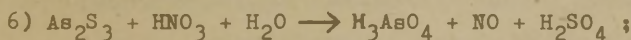
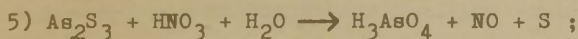
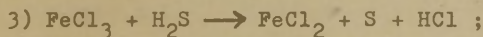
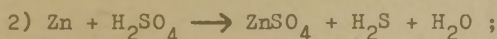
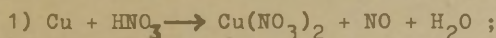
3. Selgitage, miks ained KMnO_4 , K_2CrO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ toimivad analüüsi läbiviimisel alati oksüdeerijatena, ained HNO_2 , SO_2 , K_2MnO_4 , Na_2SO_3 aga, olenevalt reaktsiooni tingimustest, kas oksüdeerijatena või ka redutseerijatena?

4. Selgitage, miks ained H_2S , Kl , NaBr reageerivad redoksreaktsioonides alati redutseerijatena?

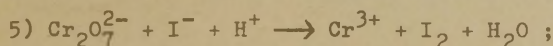
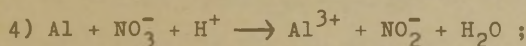
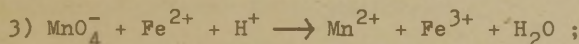
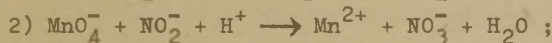
5. Koostage allpool toodud redoksreaktsioonide jaoks skeemid elektroon-loonsel kujul ja näidake, milline ainetest on oksüdeerija, milline redutseerija:



6. Leidke koefitsiendid allpool toodud reaktsioonidele:

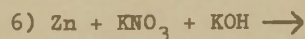
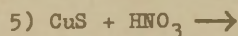
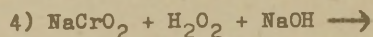
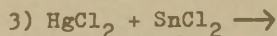
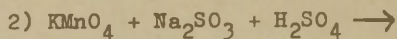
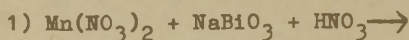


7. Leidke koefitsiendid allpool toodud reaktsioonidele:



- 6) $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} ;$
- 7) $\text{Bi}^{3+} + \text{SnO}_2^{2-} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Bi} + \text{SnO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} ;$
- 8) $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ ;$
- 9) $\text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} ;$
- 10) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{IO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ .$

8. Kirjutage järgnevad reaktsioonid ioonsel ja molekulaarsel kujul:



9. Missuguste ioonide tõestamisel kasutasite redoksreaktsioone? Kirjutage vastavad reaktsioonid!
10. Missuguste ioonide eraldamisel kasutasite redoksreaktsioone? Kirjutage vastavad reaktsioonid!
11. Missuguste redoksreaktsioonide kulgemise suund oleneb lahuse pH-st? Tooge näiteid analüüsi käigust ja kirjutage vastavad reaktsioonid.

V p e a t ü k k .

KOMPLEKSÜHENDID.

§ 19. Kompleksühendite kasutamisest analüüsis.

Kompleksühenditel on keemilise analüüsi läbiviimisel erakordselt suur tähtsus. Neid rakendatakse analüüsi kõikidel etappidel - ioonide eraldamisel, kvalitatiivsel tõestamisel ja kvantitatiivsel määramisel. Kompleksühendite laialdane kasutamine analüüsis on võimalik tänu nende omaduste suurele mitmekesisusele.

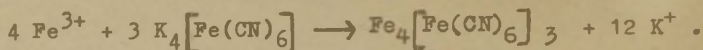
Paljud kompleksühendid on ka väga püsivad. Seetõttu on kompleksühendite moodustumisel põhinevad analüütilised reaktsioonid sageli väga tundlikud ja selektiivsed. Tundlikkus (võimalus määrata väikesi ainehulki) ja selektiivsus (võimalus määrata ioone üksteise juuresolekul) aga põhiliselt määravadki analüütilise reaktsiooni kasutatavuse.

Kompleksühendite ehitust vt. ÜK, § 92, lk. 224.

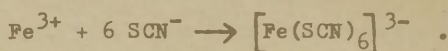
Alljärgnevalt on toodud ainult mõned näited kompleksühendite rakendamise kohta analüüsis.

1. Paljudel kompleksühenditel on iseloomulik ja sageli väga intensiivne värvus. Seda kasutatakse paljude ioonide

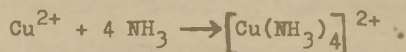
nide tõestamisel. Nii näiteks Fe^{3+} -ioonide tõestamisel kaaliumpürofosfaat(II)-ga - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - tekib intensiivselt sinise värvusega ühend - raud(III)pürofosfaat(II), nn. "berliini sinine":



Värviliste kompleksühendite tekkel põhineb ka enamik kvantitatiivse kolorimeetrilise analüüsi meetodeist, kus määratava elemendi kogus tehakse kindlaks tema poolt moodustatud kompleksühendi värvuse intensiivsuse järgi. Näiteks kasutatakse Fe^{3+} -ioonide nii kvalitatiivseks tõestamiseks kui ka kvantitatiivseks määramiseks reaktsiooni SCN^- -ioonidega, mis reaktiivi liia juuresolekul toimub vastavalt võrrandile



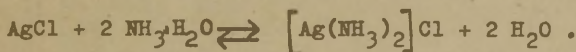
Tekkiv heksatsüanoferraat(III)ioon värvib lahuse punaseks. Cu^{2+} -ioonide kvalitatiivseks tõestamiseks ja kvantitatiivseks määramiseks kasutatakse intensiivse sinise värvusega tetraammiinvask(II)katioonide teket:



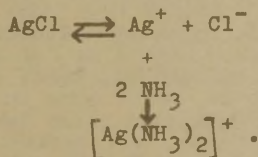
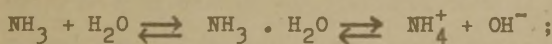
2. Sageli on vaja tõestada mõnda iooni teiste ionide manulusel, mis samuti reageerivad kasutatava reaktiiviga ja segavad antud iooni tõestamist. Sel juhul võib segavate ionide eraldamise (sadestamise, ekstratsiooni jt.) asemel kasutada nende sidumist püsivaks värvusetuks kompleksühendite - nn. maskeerimist. Näiteks Cu^{2+} -ioonid maskeeritakse KCN-i lisamisel. Moodustuvad püsivad kompleksioonid $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$

ja Cu^{2+} -ioonide kontsentratsioon lahuses väheneb niivõrd, et nad ei sega enam teiste ionide tõestamist. Fe^{3+} -ioonide sidumiseks kasutatakse näiteks floriidioone (ka fosforhapet, viinhapet, sidrunhapet või nende sooli). Tekivad püsivad kompleksanioonid $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ja Fe^{3+} -ioonid ei avalda enam segavat mõju.

3. Paljusid raskesti lahustuvaid ühendeid võib viia lahusesse, sidudes ühe või mitu sademe ionidest vähedissotsieeruvaks kompleksühendiks. Näiteks AgCl sade, mis ei lahustu vees ega hapetes, lahustub kergesti ammoniaagi vesilahuses kompleksiooni tekke tõttu:



Lahustumisprotsessi võib selgitada järgnevalt. AgCl lahustub vähesel määral vees ($L_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$), moodustades Ag^+ - ja Cl^- -ioone. Ammoniaagi vesilahuses sisalduvad NH_3 molekulid seovad Ag^+ -ioonid vähedissotsieeruvaks kompleksiooniks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



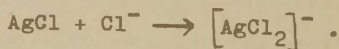
Selle tulemusena väheneb Ag^+ -ioonide kontsentratsioon lahuses ja korrutis $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ muutub väiksemaks kui L_{AgCl} , mis ongi sademe lahustumise põhjuseks.

4. Ei tohi aga unustada, et kompleksühendite teke võib mõnel juhul ka analüüsi käiku segada.

a) Kompleksühendite moodustumise tõttu võib uuritava-
te ioonide kontsentratsioon lahuses muutuda nii väikeseks,
et analüüsi käigus ettenähtud tõestus- või määramisreaktsi-
oonid ei anna enam vajalikku efekti (ei teki iseloomuliku
värvuse ja kristallstruktuuriga sadet, lahuse värvus ei
muutu jne.). Selle tagajärjel võime ekslikult järeldada, et
antud element või ioon uuritavas aines puudub või teda on
väga vähe. Nii näiteks orgaanilised ühendid, mille molekuli-
lides sisaldub = CHOH rühmitusi (viinhape, sidrunhape,
glütseriin jt.) moodustavad kompleksühendeid paljude kati-
oonidega (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} jt.), mistõttu nen-
de kontsentratsioon lahuses väheneb ja metalli ioonid ei
sadestu enam OH^- -ioonide ja mõnede teiste analüüsis kasuta-
tavate reaktiivide toimel ($[\text{M}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \leq L_{\text{M}(\text{OH})_3}$; vt. § 16).

Seetõttu tuleb enne analüüsimist segavad ained lahu-
sest kõrvaldada. Orgaanilised ained võib kõrvaldada, oksü-
deerides nad väävelhappe ja lämmastikhappe seguga (tekivad
 CO_2 ja H_2O).

b) Ioonide eraldamiseks kasutatakse enamikul juhtudel
sadestusreaktsioone (näit. katioonide eraldamine analüüsi
käigus rühmadeks jne.). Sadestusreaktsioone kasutatakse ka
ioonide tõestamisel ja määramisel. Mõned raskesti lahustuvad
ühendid aga lahustuvad reaktiivi liias lahustuva kompleks-
ühendi tekke tõttu. Näiteks AgCl lahustub HCl suure kont-
sentratsiooni korral:



Seda asjaolu tuleb arvestada, kuna ioonide ebatäieliku

eraldumise ja avastamisreaktsioonide tundlikkuse vähenemise (reaktiiviga väga suure liia korral sadet ei tekigi!) tõttu võib analüüs anda ebaõigeid tulemusi.

§ 20. Kelaadid (sisekompleksühendid).

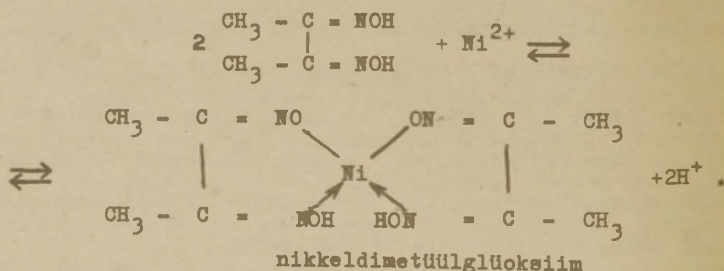
Eriti suure tähtsusega on käesoleval ajal orgaanilised reaktiivid. Katioonid moodustavad orgaaniliste reaktiividega enamikul juhtudel nn. sisekompleksühendeid ehk kelaate. Mitmed neist on vees raskesti lahustuvad, ereda värvusega ja ka hästi lahustuvad kelaadid dissotsieeruvad väga vähesel määral. Seetõttu on kelaatide tekkel põhinevad analüütilised reaktsioonid väga tundlikud. Oluline on veel see, et kelaatide moodustumisel tulevad tihti ilmsiks katioonide individuaalsed omadused, mis tavalise soolatekke puhul jäävad märkamatuks. Seetõttu on orgaaniliste reaktiivide toime sageli selektiivsem. Ülaltoodud omadustele tuleb lisada veel asjaolu, et orgaaniliste reaktiivide vahel on väga laialdane, sest ühtede või teiste rühmituste sisseviimisel orgaanilise ühendi molekuli võib nende omadusi kõige mitmekesisemal viisil muuta.

Kelaatide tekkimisel seostub katioon ligandiga (orgaanilise reaktiiviga molekul või ioon) samalaadset selle ligandi vähemalt kahe funktsionaalse rühma (nagu $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NOH}$, $=\text{N}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ jt.) kaudu nii, et moodustuks tsükliline liitosake. Seejuures ei ole tingimata vajalik, et mainitud funktsionaalsetes rühmades toimiks üksikute, ha-

rilikult vesiniku aatomite, asendamine tsentraalaatomiga (antud juhul katiooniga), vaid piisab koordinatiivse sideme tekkimisest katiooni ja funktsionaalse rühma mõne aatomi vahel (näiteks O või N aatomiga).

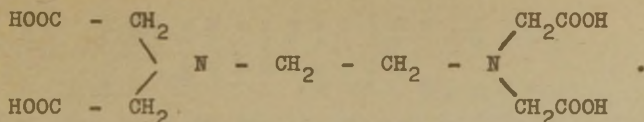
Toome mõned näited kelaatide kasutamise kohta analüüsis. 1905. a. soovitas L.A. Tšugajev kasutada nikli määramiseks dimetüülglüksiimi $\text{CH}_3 - \underset{\text{NOH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \underset{\text{NOH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_3$. Ka

tänapäeval on dimetüülglüksiim parimaks reaktiiviks nikli nii kvalitatiivsel tõestamisel kui ka kvantitatiivsel määramisel. Ühe nikliiooniga liituvad kaks reaktiivi molekuli. Nikkel asendab dimetüülglüksiimi molekulis ühe oksiidrühma (=NOH) vesiniku aatomi ja teise oksiidrühma lämmastiku aatomiga ühineb koordinatiivselt (on märgitud skeemil noolega). Tekib punane sade, mis lahustub hapetes:



Kirjeldatud näite korral on kelaadi molekulis koguni kaks 5-liikmelist tsüklit, mis on üksteisega liitunud ühise Ni kaudu.

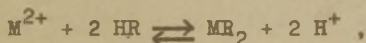
Katioonide eraldamisel, analüütilisel "maskeerimisel" ja mahtanalüütilisel määramisel kasutatakse sageli etüleendiamiintetraetaanhapet (edaspidi EDTA):



EDTA moodustab väga püsivaid, vees hästi lahustuvaid, enamikul juhtudel värvusetuid kelaate (nn. kompleksonaate) kõikide metallide ioonidega, välja arvatud leelismetallide ja mõnede väärismetallide ioonid.

EDTA lahustub vees võrdlemisi halvasti. Seetõttu kasutatakse analüütilisteks vajadusteks EDTA dinaatriumsoola, mis on tuntud triviaalnimetustega "triloon B" ja "kompleksoon III".

Kelaatide moodustumise täielikkus oleneb lahuse pH väärtusest ja suureneb pH tõusuga. Kõrge happes kontsentratsiooni korral lahuses on reaktsiooni



kus M^{2+} - kahevalentne metalli ioon ja

R - kelaadi koostisse kuuluv orgaanilise reaktiiviosa,

tasakaal nihutatud vasakule.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a
ü l e s a n d e d .

1. Määrake kompleksioonide ja kompleksmoodustajate laengud järgmistes kompleksühendites: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{H}[\text{SbCl}_6]$; $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$; $\text{Na}_2[\text{AlF}_6]$; $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
2. Mille poolest erinevad komplekssoolad kaksiksooladest?
3. Kirjutage järgnevate kompleks- ja kaksiksoolade dissotsiatsiooni võrrandid: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.
4. Kirjutage järgnevate kompleksioonide dissotsiatsiooni võrrandid ja ebapüsivuskonstantide matemaatilised avaldised: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$.
5. Soolade $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ja $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ lahustele lisati KI-lahust. Esimesel juhul sadenes AgI, teisel juhul sadet ei moodustunud. Missuguse kompleksiooni ebapüsivuse konstant on suurem?
6. Mille poolest erinevad kelaadid teistest kompleksühenditest?
7. Missuguste ionide tõestamisel kasutatakse kompleksühendi teket? Kirjutage vastavad reaktsioonid.
8. Missuguste ionide eraldamisel kasutatakse kompleksmoodustumise reaktsioone? Kirjutage vastavad reaktsioonid.
9. Millist segavat toimet võib kompleksühendite teke avaldada analüüsi käigule?
10. Kuidas on võimalik kasutada kompleksühendite teket analüütiliste reaktsioonide selektiivsuse tõstmiseks?

K V A L I T A T I I V S E P O O L M I K R O -
A N A L Ü Ü S I M E T O O D I K A .

V I p e a t ü k k .

KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI TEHNIKA.

§ 21. Kvalitatiivse analüüsi meetodid.

Uuritava objekti kvalitatiivne analüüs, s. t. koostise kindlakstegemine, on võimalik ainult selle objekti või tema koostisosade omaduste alusel. Sõltuvalt sellest, millist liiki omadusi kasutatakse aine tunnuseks ja missuguste vahenditega vastavad omadused selgitatakse, võib analüüsimeetodid jaotada kahte rühma: 1) keemilised ja 2) instrumentaalsed meetodid.

Keemiliste meetodite korral selgitatakse objekti koostis iseloomulike nn. analüütiliste reaktsioonide abil. Instrumentaalsete meetodite aluseks on aga sellised omadused, mida saab sobiva mõõturi abil kindlaks teha (näiteks neeldumisspekter, emissioonispekter jt.).

Analüütiliste reaktsioonidena sobivad kasutamiseks miksugused keemilised reaktsioonid, mis on antud koostisosale

küllalt iseloomulikud, mille kaasnähtused (sademe tekkimine või lahustumine, värvuse muutus, gaaside eraldumine) on kergesti jälgitavad ning mis on piisavalt tundlikud, s. t. toimuvad ka küllalt väikese aine hulgaga või lahjast lahusest lähtudes.

Analüütilisi reaktsioone võib teostada "kuival" ja "märjal" teel. Esimesel juhul on uuritav aine ja reaktiiv algselt tahkes olekus. Teisel juhul lahustatakse analüüsitav aine eelnevalt vees, hapetes või leelistes ja saadud lahusesse toimitakse vastava reaktiivi lahusega.

Kuivreaktsioone kasutatakse enamasti eelkatsete tegemisel (näiteks leegireaktsioon, värviliste helmeste tekitamine - vt. §-d 24 ja 26) või aine ettevalmistamisel katseteks lahustega, s. o. loistamisel. Seejuures (loistamisel) muudetakse aine mingi, enamasti nõrgemal temperatuuril läbiviidava keemilise reaktsiooni abil vees, hapetes või leelistes lahustuvaks. Kui loistavaks reaktiiviks on mõni tahke aine või tahkete ainete segu, siis saavutatakse soovitud tulemus uuritava aine kokkusulatamisel loistamisvahendiga (näiteks loistamine Na_2CO_3 ja K_2CO_3 seguga).

Lahustes läbiviidavaid analüütilisi reaktsioone kasutatakse kvalitatiivses analüüsis kõige sagedamini, sest nende teostamisel on suhteliselt lihtne täpselt reproduktseerida ja ka varieerida tingimusi.

Sõltuvalt analüüsiks võetavast aine hulgast eristatakse järgmisi kvalitatiivse analüüsi meetodeid:

1. Gramm-meetod (makroanalüüs) - analüüsiks võetakse

suhteliselt suur hulk ainet: üle 0,1 g tahket ainet või üle 5 cm³ lahust.

2. Sentiogramm-meetod (poolmikroanalüüs) - analüüsiks võetakse 10 - 100 mg tahket ainet või 0,5 - 5 cm³ lahust.

3. Milligramm-meetod (mikroanalüüs) - analüüsiks võetakse 0,1 - 10 mg tahket ainet või 0,05 - 0,5 cm³ lahust.

4. Mikroogramm-meetod (ultramikroanalüüs) - analüüsiks võetakse vähem kui 0,1 mg tahket ainet või vähem kui 0,05 cm³ lahust.

Ülalloetletud analüüsimeetodid erinevad üksteisest mitte ainult analüüsiks võetavate aine koguste poolest, vaid ka tehniliste võtete poolest, mida kasutatakse analüüsimisel. Üldiselt on analüüsi tehnika seda keerulisem, mida väiksema uuritava aine kogusega analüüsi teostatakse.

Viimastel aastakümnetel on keemilise analüüsi läbiviimisel osutunud vajalikuks üha väiksemate aine hulkade kasutamine, mis on tinginud mikro- ja ultramikroanalüüsi tõrnilise arengu.

Kvalitatiivse analüüsi tundmaõppimisel on klassikalise mikroanalüüsiga võrreldes poolmikroanalüüsil mitmeid eeliseid, nagu väiksem aja- ja reaktiivide kulu, operatsioonide parem mehhaniseeritavus. Küll aga suurenevad mõnevõrra nõuded töö korrektsuse ja täpsuse suhtes.

§ 22. Töökoht ja -vahendid kvalitatiivse pool-
mikroanalüüsi praktikumis.

Igale üliõpilasele kinnistatakse kogu semestriks kindel töökoht, mille korrashoiu eest ta vastutab. Töökoht peab olema alati vaba kõrvalistest esemetest (portfellid, käekottid, paberitükid jms.). Lauale sattunud lahuste tilgad tuleb otsekohe vastava lapi abil kõrvaldada. Kvalitatiivse analüüsi puhul töötatakse püsti seistes.

Reaktiivlahuste kasutamisel tuleb rangelt kinni pidada järgmistest reeglitest:

a) Katseklaase reaktiivlahustega ei võeta statiivist välja.

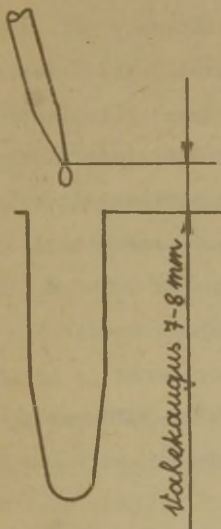
b) Vajalik kogus reaktiivlahust võetakse ainult selle lahuse jaoks ettenähtud pipetiga (igal reaktiivlahusel on oma pipett), misjärel pipett asetatakse otsekohe tagasi oma kohale. Erinevate reaktiivlahuste pipettide äravahetamine muudab vastavad lahused tarvitamiskõlbmatuks.

c) Reaktiivlahuse pipetiga ei tohi puudutada ühtegi eset peale antud reaktiivlahust sisaldava katseklaasi, mis asub oma kohal statiivis. Kategooriliselt on keelatud puudutada reaktiivlahuse pipetiga oma katseklaasi, kuhu antud reaktiivlahust lisatakse. Seepärast peab vastavat pipetti hoidma vähemalt 7 - 8 mm kõrgemal oma katseklaasi avast (vt. joon. 2).

d) Juhul kui üliõpilane on eksinud punktides b) ja c) esitatud nõuete vastu, peab ta viivitamatult paluma prepa-

raatorit, et see puhastaks saastatud reaktiividega nõud (samuti ka pipetid) ning täidaks need puhta reaktiivlahusega.

e) Üliõpilane on kohustatud teatama preparaatorile ka muudest tööd takistavatest asjaoludest (reaktiivlahus statiivis on lõppenud, mõne reaktiivlahuse pipett tilgub jne.).



Joon. 2. Reaktiivlahuse lisamine uurtavale lahusele. Iga üliõpilane varustatakse individuaalse töövahendite komplektiga, kuhu kuuluvad: 2 koonilist katseklaasi tsentrifugimiseks, 2 väiksemat katseklaasi erireaktsioonide teostamiseks, väike portselantiigel, klaaspulk (lahuste segamiseks), leeknõel (leekreaktsioonide teostamiseks), pipett (lahuste ülekandmiseks ühest katseklaasist teise).

Nimetatud töövahendite komplekt tuleb tagastada pärast praktikumi lõpetamist.

Märkmete tegemiseks ja tööprotokollide koostamiseks peab igal üliõpilasel olema kattepaberiga kaetud ja nummerdatud lehekülgedega protokollivihik. Protokollivihikusse tehakse sissekanded pidevalt jooksva töö käigus. Sissekandeid alustades märgitakse kõigepealt kuupäev. Protokollivihikusse kantakse mõõtmis- ja kaalumistulemused, õppejõu poolt an-

täiendavad selgitused, töös ettetulevad arvutused, praktikumis lahendatud õppeülesanded jne. Praktikulistele kontrolltööde kohta vormistatakse protokoll vastavalt praktikumis kehtestatud nõuetele kas protokollivihikusse või õppejõu poolt antud trükitud blanketile. Viimasel juhul tuleb samuti kasutada varem vihikusse tehtud märkmeid. Lisalehtede ja -vihikute kasutamine märkmete ning arvutuste tegemiseks on kategooriliselt keelatud. Praktikumi juhendaval õppejõul ei ole õigust kontrollida üliõpilaste poolt saadud analüüsi tulemusi, kui need on esitatud lisalehel (või veelgi vähem üliõpilase suusõnalise vastuse kaudu!).

§ 23. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi tähtsamate operatsioonide tehnikast.

Kvalitatiivne analüüs poolmikromeetodil eeldab mitmete tehniliste võtete kasutamist, millega üliõpilased puutuvad kokku esmakordselt. Mõningaid nendest on kirjeldatud alljärgnevalt.

1. Nõude puhastamine ja pesemine. Kvalitatiivseks analüüsiks kasutatavad nõud peavad olema täiesti puhtad, sest ka väikesed kogused kõrvalisi aineid võivad analüüsi tulemusi oluliselt mõjutada.

Edaspidise analüüsi käigu juures mittevajalikud saded ja lahused kallatakse valamusse. Erandi moodustavad sealjuures:

a) kontsentreeritud hapete ja aluste lahused, mis valatakse vastavasse portselan- või savinõusse (et mitte läbi sõõvitada malmist kanalisatsioonitorusid);

b) hõbedat sisaldavad lahused ja sademed, mis kogutakse nn. hõbeda jääkide nõusse.

Katseklaase pestakse kraaniveega. Vajaduse korral hõõrutakse katseklaase seestpoolt pipeti kummist otsaga. Juhul kui kraaniveega pesemise ja pipeti kummist otsaga hõõrumise teel ei õnnestu täielikult eemaldada sademe osakesi katseklaasi seintelt, tehakse seda keemilisel teel, kasutades tugevaid mineraalhappeid. Sealjuures püütakse katseklaasi puhastada kõigepealt lahjendatud (2N) HCl-lahuse abil. Kui see ei anna tagajärgi, siis võetakse lahjendatud HCl-lahuse asemel kontsentreeritud HCl-lahust. Kui ka viimane ei anna soovitud tagajärgi, kasutatakse kontsentreeritud HNO_3 -lahust või kuningvett.

Kontsentreeritud hapete ja kuningveega puhastatakse katseklaase ainult tõmbekapi all. Seejärel pestakse katseklaas kraaniveega (3 - 4 korda) ja loputatakse 2 - 3 korda mõne cm^3 destilleeritud veega. Igaks loputamiseks võetakse kuni 3 cm^3 destilleeritud vett (mitte rohkem!). Destilleeritud vett tuleb kasutada kokkuhoidlikult. Üldiselt on kasulikum nõude loputamisel teha suurem arv loputamisi, kasutades seejuures destilleeritud vett väiksemates kogustes. Selliselt saadakse puhtamad katseklaasid kui nende loputamisel üks kord suure hulga destilleeritud veega.

Pipetti pestakse kraaniveega. Vajaduse korral kasutatakse ka mineraalhappeid (järjekord sama mis katseklaaside puhastamisel). Happed tõmmatakse pipetti portselan-tiiglist. Pipeti lõplikuks pesemiseks ja loputamiseks eral-

datakse kummivooliku tükk klaastorst, klaastoru valatakse läbi kraaniveega ja seejärel destilleeritud veega (kasutades pesupulbrit).

Leeknõela puhastamiseks kuumutatakse seda gaasipõleti leegis. Leeknõelal tuleb puhastada otsast umbes 1 cm pikkune osa. Aegajalt kastetakse leeknõela otsa tiiglis asuvasse lahjendatud (2 N) HCl-lahusesse. See kiirendab lisandite lendumist leeknõelalt. Puhas leeknõel ei värvi pärast soolhappelahusesse kastmist gaasipõleti leeki. Naatriumi soolad värvivad põleti leeki eriti intensiivselt. Seepärast tuleb silmas pidada, et ka minimaalsed hulgad naatriumi ühendeid saastavad puhta leeknõela (mitte puutuda leeknõela otsa kätega!).

2. Lahuste soojendamine. Paljude analüütiliste reaktsioonide korral on vaja lahuseid soojendada. Selleks asetatakse katseklaas tõmbekapi all asuvasse kuuma veevanni. Oma katseklaasi eraldamiseks teistest on soovitatav kleepida katseklaasile initialsiaalidega varustatud paberitükike (umbes 1 x 1 cm). Juhul kui on tarvis lahust mitte ainult soojendada, vaid ka keeta, tehakse seda gaasipõleti leegi kohal. Seejuures tuleb katseklaasi intensiivselt liigutada, sest muidu see puruneb või tekib tõukeline keemine. Katseklaasi ava peab olema suunatud enesest eemale (aga mitte naabruses töötava üliõpilase suunas!), sest tõukelise keemise puhul võib lahus katseklaasist välja pritsida.

Gaasipõleti süütamiseks süüdatakse enne tikk ja al-

les siis avatakse gaasikraan. Kui leek tõmbub põleti sisse, tuleb gaasikraan kohe sulgeda. Uuesti võib põleti süüdata alles siis, kui ta on jahtunud. Juhul kui üliõpilane tunneb laboratooriumis gaasi lõhna, peab ta sellest viivitamatult teatama kas praktikumi juhendajale või preparaatorile.

Praktikumi lõpul kustutab üliõpilane gaasipõleti, sulgedes gaasikraani.

3. Lahuste kokkuaurutamine ja jäägi kuumutamine. Kvalitatiivse analüüsi läbiviimisel kasutatakse lahuste kokkuaurutamist nende kontsentratsiooni tõstmiseks või tahke jäägi saamiseks. Lahuste kokkuaurutamist ja tahke jäägi kuumutamist teostatakse portselantiiglis. Selleks asetatakse portselantiigeli tõmbekapis asetsevale asbestvõrgule, mida alt kuumutatakse gaasipõleti leegiga. Tiiglit lahusega ei või asetada otse leegi kohale, sest seal on asbestvõrk väga kuum ja lahus läheb keema. Keemise juures aga pritsib lahus tiiglist välja ning tagajärjeks on ühelt poolt saada tahke jäägi koguse vähenemine ja teiselt poolt asbestvõrgul olevate tiiglite saastumine antud lahuses leiduvate ainetega. Kui tiiglistse jäänud tahket jääki tuleb kuumutada (näiteks ammooniumi soolade lagundamiseks), siis nihutatakse tiiglit tahke jäägiga järk-järgult kuumemale asbestvõrgu osale. Ammooniumi soolade lagunemise tunnuseks on valgete aurude eraldumine tiiglist. Kuumutatud tiiglit lastakse jahtuda tõmbeklapi all (asbestil). Töökohale võib tuua tiigli alles siis, kui ta on jahtunud 30 - 50° C-ni.

4. Sadestamine. Sadestamiseks nimetatakse analüüsitava aine looni sademesse viimise protsessi mingi reaktiivitoimel. Sadestamiseks vajalikku reaktiiv lisatakse järkjärgult, segades suspensiooni klaaspulgaga ning kontrollides sadestumise täielikkust.

Sadestumise täielikkuse kontrollimiseks tsentrifuugitakse suspensiooni ja saadud selgele lahusele sademe kohal lisatakse veel üks tilk sadestavat reaktiiv. Kui sadet (või hägu) enam juurde ei teki, on sadestumine täielik. Kui aga ühe tilga sadestava reaktiiv lisamisel selges lahuses sadet tekis, ei olnud sadestumine täielik ja järelikult tuleb lisada sadestavat reaktiiv veel juurde. Sadestava reaktiiv suurt liiga tuleb vältida, kuna see võib põhjustada sademe märgatavat lahustumist (ioonide aktiivsuskoeffitsientide vähenemise ja kompleksühendite tekkimise tõttu). Kui sadestada tuleb kuumalt, peab jälgima, et lahus ei jahtuks oluliselt sadestamisprotsessi käigus. Selleks asetatakse lahus (suspensioon) aeg-ajalt kuumale veevannile.

Sadestamiseks vajalikku vesiniksulfiidi saadakse Kippi aparaadist, mis asub tõmbekapis. Vesiniksulfiidi juhitakse uuritavasse lahusesse oma töökomplekti kuuluva pipeti abil, mis selleks otstarbeks enne hoolikalt puhastatakse ning millett võetakse ära kummivoolik. Sadestamisel avatakse kõigepealt Kippi aparaadi küljes olev kraan (äärmiselt ettevaatlikult ja vähehaaval!) ja alles seejärel jaotusseadme kraan. Vesiniksulfiidi voolu reguleeritakse selliselt, et suurem osa gaasist adsorbeeruks uuritavas lahuses. Seetõttu

ei või kasutada intensiivsemat vesiniksulfiidi voolu kui üks mull vahepudelis iga 2 - 3 sekundi järel. Lõpetades sadestamist, suletakse kõigepealt jaotusseadmel asuv kraan ja alles siis Kippi aparaadi küljes asuv kraan. Tõstmisel tuleb silmas pidada, et vesiniksulfiid on tugev mürk.

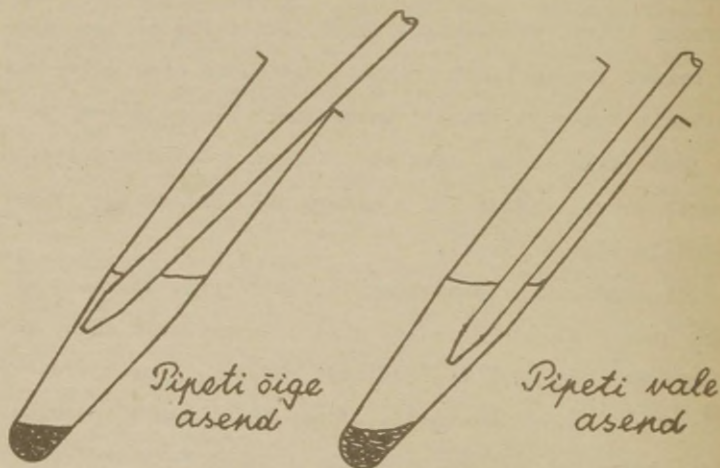
5. Tsentrifugimine. Poolmikroanalüüsi puhul eraldatakse sade lahusest tsentrifuugimise teel. Selleks asetatakse kooniline katseklaas temas asuva tsentrifuugitava suspensiooniga tsentrifuugi hülssi, kusjuures vastas-hülssi tuleb tasakaalustamiseks asetada samasugune kooniline katseklaas sama hulga destilleeritud veega. Tsentrifugu kiirel pöörlemisel tekib tsentrifugaaljõud, mille toimel suspensiooni osakesed sadenevad üsna ruttu (tavaliselt 1 minuti vältel) katseklaasi põhja. Sademe peale jääb selge lahus, mida nimetatakse tsentrifugaadiks (tuleb silmas pidada, et mõnikord jääb katseklaasi sisseintele sademe kirme).

Saadud selge tsentrifugaat eraldatakse sademest pipeti abil. Seejuures tuleb pipeti kummivoolik kokku suruda enne, kui tema ots puudutab vedelikku, sest vastasel korral võivad õhumullid sademe katseklaasi põhjast üles keerutada ja tsentrifuugimist tuleb korrata. Pipeti asend katseklaasis tsentrifugaadi sademest eraldamisel on näidatud joonisel 3.

Tsentrifugimisel ei või tsentrifuugi pidurdada käega, vaid tuleb oodata, kuni ta ise jääb seisma. Samuti

tuleb enne tsentrifuugimisele asumist hoiatada selle kõrval töötavat üliõpilast ja jälgida, et viimane ei riivaks liikuvat tsentrifuugi.

Tsentrifugaadi eraldamisel sademest jääb väike osa tsentrifugaati alati sademesse. Juhul kui sadet tuleb veel analüüsida, peab seda tsentrifugaadi täielikuks eraldamiseks pesema. Sademe pesemiseks kasutatakse destilleeritud vett või enamikul juhtudel mõne elektrolüüdi lahust. Viimasel juhul on analüüsi eeskirjas sellekohane märkus, kuna sobiva elektrolüüdi valik sõltub paljudest asjaoludest ja selle kohta ei ole üldist reeglit.



Joon. 3. Tsentrifugaadi eraldamine sademest.

Sademe pesemiseks lisatakse sellele 5 - 10 tilka destilleeritud vett (või elektrolüüdi lahust), segatakse ~~klaas~~ pulgaga korralikult läbi ning tsentrifuugitakse. Saadud

tsentrifugaat (pesuvesi) eraldatakse pipetiga sademest. Sadet pestakse 2 - 3 korda. Esimene pesuvesi liidetakse tsentrifugaadile, järgmised aga visatakse ära.

Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi laboratooriumis töötamisel tuleb rangelt jälgida ja täpselt täita kõiki eespool toodud eeskirju tähtsamate operatsioonide teostamisel, kuna nende mittetäitmine võib põhjustada tööõnnetuste tekkimist (mehaanilised traumad, põletused ja mürgitused). Peale käesolevas juhendis toodud ohutustehniliste abinõude instrueeritakse täiendavalt veel üliõpilasi ohutustehnikas. Instrueerimine vormistatakse vastavas žurnalis ja iga instrueeritav kinnitab oma teadlikkust neis küsimustes allkirjaga.

§ 24. Analüütiliste reaktsioonide teostamise tingimused ja poolmikroanalüüsi tehnika.

Igat analüütilist reaktsiooni tuleb teostada kindlates tingimustes, mis on määratud nii lähteainete kui ka lõppproduktide omadustega. Nende tingimuste hulka kuuluvad:

a) Keskkonna reaktsioon. Keskkonna reaktsioon (happelisus) määratakse kindlaks lakmuspaberi või universaalse indikaatorpaberi abil. Selleks asetatakse esemeklaasile (mitte laboratooriumilauale!) märjatud punase või sinise lakmuspaberi tükike. Kui uuritav lahuse viia klaaspulga otsa abil lakmuspaberi tükikesele, näitab selle värvuse muutus, milline on uuritava lahuse reaktsioon. Universaalse indikaatorpaberi kasutamisel tuleb selle värvust pärast uuritava lahuse pealekandmist võrrelda vastava värvuste skaalaga.

mis on laboratooriumis välja pandud ja mis näitab otseselt uuritava lahuse pH väärtuse.

On loomulik, et hapetes lahustuvad sademed võivad tekkida ainult neutraalses või leelises keskkonnas ja vastupidi. Sademed, mis lahustuvad nii hapetes kui ka leelistes, võivad tekkida ainult neutraalses keskkonnas. Iga analüütilise reaktsiooni teostamisel tuleb seega alati kontrollida enne keskkonna reaktsiooni (happesust), et veenduda, kas see vastab ettenähtud tingimustele. Vajaduse korral tuleb lisada sobivat hapet või leelist ja uuesti kontrollida keskkonna reaktsiooni. Seejuures ei ole soovitatav lisada korraga palju hapet või leelist ega kasutada kontsentreeritud hapete või leeliste lahuseid.

b) Temperatuur. Enamikul juhtudel kasvab temperatuuri tõusuga keemiliste reaktsioonide kiirus. Seepärast osutub vajalikuks lahuste soojendamine paljude analüütiliste reaktsioonide teostamisel. Juhul kui temperatuuri tõusuga suureneb märgatavalt ka sademe lahustuvus, tuleb reaktsioon läbi viia külmas lahuses (isegi katseklaasi jahutamisel külma veega, nagu näiteks kaaliumi tõestamisel viinhappega).

c) Kontsentratsioon. Sademe tekkimine on võimalik ainult siis, kui lahuses on teatav hulk reageerivaid ioone (aineid). Kui reageerivate ioonide kontsentratsioonid on liiga väikesed, sadet ei teki. Raskesti lahustuvatel sademetel on väga väikesed lahustuvuskorrutiste väärtused ja sellised sademed eralduvad juba äärmiselt lahjadest lahustest. Nii suguste sademete väljalangemisele rajatud analüütilised reaktsioonid on hästi tundlikud.

Reaktsiooni tundlikkuse all mõistetakse minimaalset aine hulka, mida saab veel avastada antud reaktiiviga teatud tingimustel. Seda minimaalset aine hulka väljendatakse tavaliselt mikrogrammides ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{g}$) ning nimetatakse avastamisminimumiks.

Avastamisminimum ei iseloomusta reaktsiooni tundlikkust täielikult, sest oluline on mitte ainult aine või iooni absoluutne hulk lahuses, vaid ka kontsentratsioon. Seepärast antakse reaktsiooni tundlikkuse iseloomustamiseks koos avastamisminimumiga tavaliselt ka piirlahjendus, mis iseloomustab aine (iooni) väikseimat kontsentratsiooni, mille puhul teda on antud reaktsiooni abil veel võimalik tõestada. Näiteks naatriumkloriidilahuses leiduvaid kloriidioone saab tõestada hõbenitraadiga ka veel siis, kui 1000 kuupdetsimeetris lahuses on 1 g kloriidioone. Seega on minimaalne kloriidioonide kontsentratsioon (piirlahjendus) selle reaktsiooni puhul 1:1000000, sest 1000 dm^3 on ligikaudu 1 000 000 grammi.

Reaktsiooni tundlikkus ise sõltub peale reageerivate ainete iseloomu ka suurel määral reaktsiooni läbiviimise teistest tingimustest, nagu keskkonna reaktsioon, temperatuur, kõrvaliste ionide hulk jne.

Kvalitatiivses poolmikroanalüüsis kasutatavaid keemilisi reaktsioone võib tehniliselt teostada mitmesuguste vôtetega.

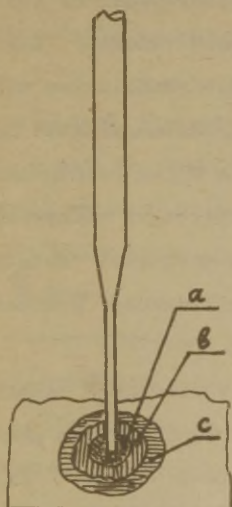
a) Reaktsioonid katseklaasides. Enamik käesolevas metoodilises juhendis toodud erireaktsioone on ette nähtud teostada katseklaasides. Selleks kasutatakse tööva-

hendite kompleksis leiduvat kahte väiksemat katseklaasi või ka koonilise otsaga katseklaase. Seejuures tuleb üldreeglinas kasutada võimalikult väikesi lahuse koguseid (3 - 4 tilka uuritavat lahust ja sama palju reaktiiv). Üksikud kationide või anioonide rühmad eraldatakse sadestamisel koonilise otsaga katseklaasides (ainult neid võib kasutada tsentrifuugimisel). Ka rühmade eraldamisel tuleb lahuste kogused hoida minimaalsetena: pärast rühmareaktiivi pealeviimist ei või lahuse nivoo ulatuda üle poole katseklaasi koonilisest osast. Analüüsiks ja erireaktsioonideks soovitatavad lahuste hulgad antakse tavaliselt eeskirjades.

b) Tilkreaktsioonid. Tilkreaktsioonide kasutamine algas kvalitatiiivses analüüsis 1920. a. (N.A. Tananajev ja F. Feigl). Analüütiliste reaktsioonide teostamise tilkmeetodi aluseks on filterpaberil asetleidvad kapillaar- ja adsorptsiooninähtused. Teatavasti on filterpaber väga paljude peente kapillaaridega. Seetõttu on ka filterpaberi eripind väga suur. Erinevad ioonid adsorbeeruvad filterpaberil erinevalt, ühed rohkem, teised vähem. Samuti on erinevad nende liikumiskiirused filterpaberi kapillaarides. Kui filterpaberi tükikesele kanda tilk uuritavat lahust ja seejärel tilk reaktiivlahust, siis moodustub laik, mille keskele jääb tekkinud sade, kuna aga lahustunud ained liiguvad äärtele, moodustades kontsentrilisi ringe, nn. tsoone (vt. joon. 4).

Tilkreaktsioone teostatakse valgel poorsel filterpaberil. Lahuste kandmiseks filterpaberile kasutatakse klaaskapillaare (läbimõõduga 0,5 - 1 mm). Kapillaari võetakse nii-

palju uuritavat lahust, kuipalju seda jääb sinna kapillaarjõudude toimetel (kapillaari otsas ei või olla rippuvat tilka) ning seejärel puudutatakse kapillaari otsaga filterpaberit. Võetud lahus imendub filterpaberisse, moodustades märja laigu. Teise kapillaariga võetakse reaktiivlahust (mitte statiivis asuvast katseklaasist, vaid oma katseklaasist, kuhu on võetud mõni tilk selleks vajalikku reaktiivlahust)



Joon. 4. Tilkreaktsioon filterpaberil:

a - värviline laik (sade), b - lahus (filterraat), c - vesi.

ja toimitakse samuti kui uuritava lahusega, kusjuures reaktiivlahus kantakse märja laigu keskele. Märja laigu värvuse muutumise põhjal otsustatakse, kas uuritavas lahuses leidub otsitavaid ioone või mitte.

Uuritava lahuse ja reaktiivlahuse tilkade kandmine filterpaberile vahetult pipetist tilgutades ei ole soovitatav, sest enamik pipette annab väga suure tilga, mistõttu kogu filterpaberi tükike märgub.

Tilkreaktsioonid on erireaktsioonidena kvalitatiivses poolmikroanalüüsis sobivaimad, mistõttu neid tuleb eelistada katseklaasides teostatavatele reaktsioonidele.

c) Mikrokristalloskoopilised reaktsioonid. Mikrokristalloskoopiliste reaktsioonide rakendamisel otsustatakse min-

gi iooni esinemise üle uuritavas lahuses reaktsioonil eraldunud kristallide kuju, värvuse ja suuruse järgi. Seega kasutatakse mikrokristalloskoopias ainult neid analüütilisi reaktsioone, mille tulemusena tekib kristalne sade. Kristallide kuju, värvus ja suurus olenevad nii määratava iooni omadustest kui ka reaktsiooni läbiviimise tingimustest. Tuleb meeles pidada, et teiste ionide manulus lahuses võib tunduvalt muuta määratava elemendi ühendi kristallide kuju.

Mikrokristalloskoopilised reaktsioonid viiakse läbi esemeklaasil. Reaktsioonil eraldunud sadet vaadeldakse mikroskoobi abil (suurendus 80 - 100 korda). Tuleb rangelt jälgida, et mikroskoobi objektiiv ei puutuks kokku reaktsiooni seguga esemeklaasil, mis kutsub esile objektiivi riknemise. Selle vältimiseks viiakse objektiiv fokuseerimisel esialgu lahuse tilgale võimalikult lähedale ja mikroskoop fokuseeritakse tuubuse tõstmisel.

Uuritava lahuse ja reaktiivlahuste viimiseks esemeklaasile kasutatakse klaaskapillaare või peene otsaga pipette. Tilga läbimõõt esemeklaasil peab olema 2 - 3 mm. Tilk ise peab olema lame. Tahked reaktiivid lisatakse klaaspulga abil. Hästi väljakujunenud iseloomuliku kujuga kristallid tekivad ainult aeglasel sadestamisel. Seetõttu tuleb kasutada lahjendatud lahuseid. Reaktsiooni aeglustamise huvides lisatakse sageli reaktiiv uuritavale lahusele tahkel kujul, või vastupidi: aurustatakse uuritava lahuse tilk esemeklaasil ja niisutatakse jääki reaktiivitilgaga. See moodus võimaldab tõsta reaktsiooni tundlikkust väga lahjendatud lahuse korral.

Hästi väljakujunenud kristalle saadakse ka sel viisil, et uuritava lahuse ja reaktiivitilk asetatakse esemeklaasil teineteise kõrvale ja ühendatakse klaasniidi abil. Mõnel juhul kasutatakse ümberkristalliseerimist hapete lahusest.

Ka mikrokristalloskoopilisi reaktsioone tuleb võimaluse korral eelistada reaktsioonidele katseklaasides, eriti kui on tegemist väga lahjendatud lahustega (neil on äärmiselt suur tundlikkus). Seejuures on aga mikroskoopiliste reaktsioonide teostamisel eriti tähtsad puhtus ja tšš hooldus.

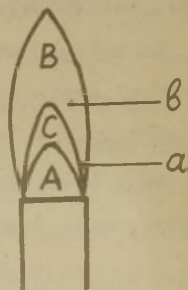
d) Leegi värvumise katse. Leelis- ja leelismuldmetallide, samuti ka mõningate teiste metallide lenduvad soolad värvivad muidu värvusetut gaasipõleti leeki. Seejuures annab iga ülalnimetatud metalli ioon leegile teatava iseloomuliku värvuse.

Leekreaktsioone teostatakse leeknõelaga. Leeknõel koosneb klaaspulgast, mille otsa on joodetud tükike kroonnikkeltraati. Traadi ots on keeratud aasaks. Leekreaktsioonide teostamisele võib asuda alles siis, kui leeknõel on puhas (s. o. ei värvi ise põleti leeki). Leekreaktsioone võib teostada nii uuritava lahusega kui ka tahke ainega. Et leekreaktsioon tahke ainega on tundlikum, võib uuritavat lahust portselantiiglis kokku aurutada ning leekreaktsiooniks võtta tahket (ainet) jääki, niisutades seda enne 1 - 2 tilga 6 N HCl-lahusega. Leeknõel uuritava ainega viiakse algul leegi madalama temperatuuriga osasse (vt. joon. 5 p. "a"), kus hakkavad aurustuma kergemini lenduvad ained. Seejärel

viiakse leeknõel kõrgemale, leegi kohale, kus temperatuur on kõige kõrgem (vt. joon. 5 p. "b").

e) Booraks- või fosfaathelme
värvumise katse. Katset teostatakse platinatraadist valmistatud leeknõelaga (vt. leegi värvumise katset). Leeknõel tuleb enne katset hoolikalt puhastada, töödeldes 6 N HCl-lahusega koos järgneva kuumutamise. Punase hõogeni kuumutatud leeknõela aasaga puudutatakse $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ või veel parem $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ pulbrit ja viiakse uuesti leeki. Peale selle, kui kuumutamise tulemusena on tek-

kinud läbipaistev värvusetu helmes, puudutatakse sellega uuritava aine sadet (harilikult hüdroksiidi) ja viiakse seejärel koos külgejäänud sademe kübemekestega uuesti leeki. Mitmete metallide ühendid põhjustavad sellistes tingimustes helme värvumist (näiteks koobalti ühendid - siniseks, kroomi(III)ühendid - roheliseks jne.). Ole-nevalt sellest, kas kuumutamine toimus leegi oksüdeerivas või redutseerivas osas (B või C joonisel 5), võib helme värvumise katse anda erinevaid tulemusi.



Joon. 5. Gaasipõleti leegi skeem:

A - õhu ja gaasi segu,
B - oksüdeeriv leegi osa,
C - redutseeriv leegi osa.

KATIOONIDE ANALÜÜS.

VII peatükk.

KATIOONIDE ANALÜÜSI ÜLDISTEST ALUSTEST.

§ 25. Katioonide analüütiline klassifikatsioon kvalitatiivses poolmikroanalüüsis.

Kvalitatiivse analüüsi läbiviimisel kasutatavaid keemilisi reaktsioone võib jaotada spetsiifilisteks, selektiivseteks ja rühmareaktsioonideks.

Antud iooni suhtes spetsiifiliseks reaktsiooniks nimetatakse niisugust reaktsiooni, mis võimaldab tõestada seda iooni mistahes teiste ionide manulusel. Nii näiteks võib ammoniumiooni tõestada gaasilise ammoniaagi eraldumise järgi, toimides uuritavasse ainesse leeliselahusega:



Ammoniaaki on kerge ära tunda iseloomuliku terava lõhna järgi. Anorgaanilistest ühenditest, millega tavaliselt on tegemist analüüside puhul, võivad ammoniaaki eritada ainult ammoniumi soolad. Seega on antud reaktsioon NH_4^+ -ioonide suhtes spetsiifiline.

Spetsiifilisi reaktsioone on väga hea kasutada, sest nad võimaldavad tõestada antud iooni vahetult teatavas osas uuritavas lahuses, arvestamata teiste ionide sisaldumist selles. Seejuures pole oluline ka üksikute ionide tõestamise järjekord. Kahjuks on spetsiifilisi reaktsioone käesoleval ajal tuntud võrdlemisi vähe ja nad sobivad ainult väheste ionide avastamiseks. Ionide tõestamist spetsiifiliste reaktsioonide abil, mida teostatakse uuritava lahuse omaette portsjonites meelevaldses järjekorras, nimetatakse ositianalüüsiks (ositimeetodiks).

Reaktsioone, mis annavad ühesuguse efekti mitmete (kuid siiski piiratud arvu) ionidega, nimetatakse selektiivseteks reaktsioonideks. Seejuures on reaktsiooni selektiivsuse aste seda suurem, mida vähem on niisuguseid ioone. Paljudel juhtudel võib selektiivseid reaktsioone muuta spetsiifilisteks nende läbiviimise tingimuste valikuga (s. t. kasutada küll selektiivseid reaktsioone, kuid teostada spetsiifilistes tingimustes). Nii näiteks võimaldab seda selliste abireaktiivide kasutamine, mis seovad antud iooni tõestamist segavad ioonid kompleksühenditesse, muudavad nende laengut jne.

Kvalitatiivse analüüsi läbiviimine ositimeetodil on siiski võimalik ainult mõningate lihtsa koostisega segude puhul. Sagedasemad on juhtumid, et uuritavad ioonid segavad üksteise tõestamist, s. o. annavad ühe ja sama reaktiiviga väliselt sarnaseid efekte. Nii näiteks annavad neutraalses või leelises keskkonnas dinaatriumvesinikfosfaadiga valge sademe Mg^{2+} -ioonid ja Ca^{2+} -ioonid. Seega segavad nad teinetei-

se määramist ja nad tuleb eelnevalt eraldada. Ülalnimetatud asjaolu on põhjustanud ioonide (eriti katioonide) jaotamise nn. analüütilistesse rühmadesse. Rühmareaktsioonideks nimetatakse keemilisi reaktsioone, mille abil saab ioonide segust eraldada (enamasti sadestada) teatava rühma ioone. Reaktiive, mille toimel mainitud reaktsioonid aset leiavad, nimetatakse rühmareaktiivideks. Nii näiteks on vesiniksulfiid rühmareaktiiviks järgmistele ioonidele: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} jne., moodustades nendega lahjendatud hapetes lahustumatuid sulfiide.

Kui ioonide tõestamise reaktsioonide kõrval kasutatakse analüüsis ka ioonide üksteisest eristamise reaktsioone (eriti rühmareaktsioone), on tegemist süstemaatilise analüüsiga. Seega on süstemaatiline analüüs reaktsioonide kindel järjestus, mis on koostatud niisuguse arvestusega, et iga ioon tõestataks alles pärast seda, kui on tõestatud ja lahusest kõrvaldatud kõik teised ioonid, mis segavad antud iooni tõestamist.

Katioone jaotatakse analüütilistesse rühmadesse nende mõningate soolade erineva lahustuvuse põhjal. Tuntakse mitut katioonide klassifikatsiooni, üks levinumaid on klassifikatsioon, mille esitas N.A. Mensutkin 1871. a.

Selle klassifikatsiooni põhjal jaotatakse katioonid viide analüütilisse rühma nende kloriidide, karbonaatide ja sulfiidide ning hüdroksiidide lahustuvuse erinevuste alusel (vt. tabel 1).

Järgnevalt on antud üksikute rühmade iseloomustus selle klassifikatsiooni alusel.

T a b e l 1.

Katioonide analüütiline klassifikatsioon.

Analüütiline rühm	Rühmareaktiiv	Rühmareaktiivi toimele tekkinud ühendid	Rühmareaktiivi toimele tekkinud ühendite lahustuvus
1	2	3	4
I rühm Na^+ , K^+ , NH_4^+ ja Mg^{2+}	Puudub	-	-
II rühm Ba^{2+} , Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Karbonaadid	Lahustuvad lahjendatud hapestes, ka etanahapestes
III rühm Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (pH = 9,2)	Sulfiidid ja hüdroksiidid	Lahustuvad lahjendatud mineraalhapestes
IV rühm Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$	H_2S happelises keskkonnas (pH=0,5)	Sulfiidid	Ei lahustu lahjendatud mineraalhapestes. Arseeni alarühma sulfiidid lahustuvad $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ toimele
V rühm Pb^{2+} , Ag^+ , Ag_2^{2+}	HCl	Kloriidid	Ei lahustu külmas vees ega lahjendatud mineraalhapestes

I rühma katioonide hulka kuuluvad Na^+ , K^+ , NH_4^+ ja Mg^{2+} . Nende katioonide kloriidid, sulfiidid ja karbonaadid on vees hästi lahustuvad. Erandi moodustab ainult magneesiumkarbonaat,

mis on vees vähelahustuv, kuid lahustub hästi ammooniumi soolade vesilahustes. I rühma katioonidel rühmareaktiiv puudub.

II rühma katioonide hulka kuuluvad Ba^{2+} ja Ca^{2+} .

Nende katioonide karbonaadid ei lahustu vees ega ammooniumi soolade lahustes. Samal ajal on nende sulfiidid ja kloriidid vees hästi lahustuvad. II rühma katioonide rühmareaktiiviks on ammooniumakarbonaat $(NH_4)_2CO_3$.

III rühma katioonide hulka kuuluvad Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} ja Al^{3+} . Nende katioonide sulfiidid ja hüdroksiidid ei lahustu vees, lahustuvad aga hapetes; kloriidid lahustuvad hästi vees. III rühma katioonid eraldatakse rühmareaktiivi ammooniumsulfiid $(NH_4)_2S$ toimel neutraalses või nõrgalt leeliseses keskkonnas sulfiididena. Seejuures $(NH_4)_2S$ osaliselt hüdrolyüsib, mistõttu Al^{3+} ja Cr^{3+} sadenevad hüdroksiididena, kuna nende hüdroksiidide lahustuvuskorrutised on väiksemad vastavate sulfiidide lahustuvuskorrutistest.

IV rühma katioonide hulka kuuluvad Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , $As^{3+/5+}$, $Sb^{3+/5+}$ ja $Sn^{2+/4+}$. Nende katioonide kloriidid on vees lahustuvad, samal ajal kui vastavad sulfiidid ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes. Seetõttu on IV rühma katioonide rühmareaktiiviks vesiniksulfiid H_2S happelises keskkonnas ($pH = 0,5$, mida omab $0,3\ N\ HCl$ -lahus). IV rühma katioonid jaotatakse veel kaheks alarühmaks, võttes aluseks vastavate sulfiidide erineva lahustuvuse ammooniumpolüsulfiidis $(NH_4)_2S_x$:

a) vase alarühm, mille katioonide (Cu^{2+} , Hg^{2+} ja Bi^{3+}) sulfiidid ei lahustu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ toimel;

b) arseeni alarühm, mille katioonide ($\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$ ja $\text{Sn}^{2+/4+}$) sulfiidid lahustuvad $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ toimel.

V rühma katioonide hulka kuuluvad Ag^+ , Hg_2^{2+} ja Pb^{2+} . Nende katioonide kloriidid ei lahustu külmas vees. Seetõttu on V rühma katioonide rühmareaktiiviks soolhape.

Antud katioonide klassifikatsioon on tihedalt seotud vastavate elementide asendiga D.I. Mendelejevi perioodilisussüsteemis, s. o. nende aatomite ehituse iseärasustega (välise elektronikihi struktuur, ioonraadius jm.).

Nii on I ja II analüütilise rühma katioonidel lõpetatud väline elektronkiht, kus on kaheksa elektroni. Need katioonid annavad vees hästi lahustuvaid sulfiide.

III analüütilise rühma katioonide välises elektronkihis on 13 - 18 elektroni ning nad moodustavad vees raskesti lahustuvaid sulfiide.

Alumiiniumi ja krooni katioonidel on välises elektronkihis vastavalt 8 ja 11 elektroni ning nad annavad ammoodum-sulfiidi toimel vees raskesti lahustuvaid hüdroksiide: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

IV ja V analüütilise rühma katioonidel koosneb väline elektronkiht 18 või $18 + 2$ elektronist ning nad moodustavad hapetes vähelahustuvaid sulfiide.

I ja II analüütiline katioonide rühm ühtivad vastavalt I ja II elementide pea-alarühmaga elementide perioodilisuse süsteemis.

III analüütilise rühma katioonid paiknevad perioodilise süsteemi neljandas perioodis, kusjuures erandi moodustab ainult alumiinium, mis paikneb kolmandas perioodis. Niisugune III analüütilise rühma katioonide paigutus seletub sellega, et elementide perioodilisuse süsteemis paiknevad üksteise naabruses elemendid, mis annavad sarnaste omadustega ühendeid.

§ 26. El katsed katioonide analüüsil.

Katioonide analüüsiks on eespool toodud klassifikatsiooni alusel välja tõstatatud range reaktsioonide järjestus - analüüsi skeem, millest väiksengi kõrvalekaldumine võib viia suurtele ebatäpsustele analüüsi tulemuses. Analüüsi alustatakse reeglina katioonide V rühmast ja liigutakse "tagurpidi" järk-järgult esimese rühmani*. Tavaliselt eraldatakse kõigepealt kogu antud katioonide rühm (rühmareaktiiviga). Seejärel eraldatakse rühmasisesed ja üksikud katioonid. El katsed on katioonide analüüsil väiksema osatähtsusega kui anioonide analüüsi puhul (vt. § 77). Paljudel juhtudel võib nende abil aga tunduvalt lihtsustada püstitatud ülesande lahendamist. Analüüsitava lahusega teostatakse järgmised el katsed.

* Kuna analüüsi käigus viiakse lahusesse pidevalt sisse ammoniumi sooli, tuleb NH_4^+ -ioonide avastamine läbi viia alglahusest (selle alikvootsest osast). Alglahusest määratakse kohe ka Fe^{2+} -ioonid ja Fe^{3+} -ioonid, kasutades reaktiive $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ja $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

1. Lahuse väline vaatlus. Välisel vaatlusel registreeritakse, kas analüüsitav lahus sisaldab sadet ning milline on lahuse värvus. Kui uuritav lahus on värvusetu, ei sisalda ta tõenäoliselt vase, raua ja kroomi katioone. Uuritava lahuse sinine värvus viitab Cu^{2+} -ioonide (õigemini $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -ioonide) sisaldumisele lahuses. Kolmevalentse kroomi soolade lahused on rohelised või violettsed ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -ioone sisaldav lahus on violetne; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ -ioone sisaldav lahus - roheline); kolmevalentse raua soolade lahused on kollased või punakaspruunid ja kahevalentse raua soolade lahused on kahvaturohelised.

2. Lahuse pH määramine. Indikaatorpaberi abil tehakse kindlaks, milline on lahuse keskkond (universaalse indikaatorpaberiga ka lahuse pH ligikaudne väärtus).

Kui lahus on nõrgalt aluseline (pH 7-9), ei sisalda NH_4^+ -ioone ega sisalda ka sadet, võib oletada, et lahuses puuduvad Ag^+ -, Pb^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Cu^{2+} -, Bi^{3+} -, $\text{Sb}^{3+/5+}$ -, $\text{Sn}^{2+/4+}$ -, Fe^{3+} -, Fe^{2+} -, Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} -, Cd^{2+} -ioonid.

Kui lahus on nõrgalt aluseline, sisaldab NH_4^+ -ioone ega sisalda sadet, võib oletada, et lahuses puuduvad Pb^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, $\text{Sb}^{3+/5+}$ -, $\text{Sn}^{2+/4+}$ -, Bi^{3+} -, Al^{3+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} - ja Cr^{3+} -ioonid.

Kui lahuse pH väärtus on vahemikus 5 - 7 (nõrgalt happeline keskkond) ega sisalda sadet, võib oletada, et lahuses puuduvad Bi^{3+} -, $\text{Sb}^{3+/5+}$ -, $\text{Sn}^{2+/4+}$ -, Hg^{2+} -, Fe^{3+} - ja Al^{3+} -ioonid.

3. Leekreaktsioonide teostamine. Leekreaktsioonide teostamist on üksikasjaliselt kirjeldatud §-s 24. Leegi värvus võib viidata järgmiste elementide esinemisele analüüsitavas proovis (lahuse aurutusjärgis): kollane - Na; lilla - K; telliskivipunane - Ca; roheline - Cu ja valkjasroheline - Ba, B (viimane BF_3 -na).

VIII p e a t ü k k .

KATIOONIDE I RÜHM.

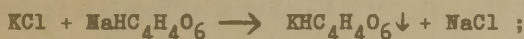
K^+ -kaaliumioonid,	NH_4^+ -ammooniumioonid,
Na^+ -naatriumioonid,	Mg^{2+} -magneesiumioonid.

§ 27. Rühma iseloomustus.

Katioonide I rühma kuuluvad kaalium-, naatrium-, ammoonium- ja magneesiumioonid. Peale kahevalentsete magneesiumioonide on kõik I rühma katioonid ühevalentsed. Vesilahustes on nad värvitud. Kvalitatiivse analüüsi läbiviimisel on eriti tähtis I rühma katioonide sulfiidide, hüdroksiidide, karbonaatide ja kloriidide lahustuvus vees. See eristab neid kõikide teiste rühmade katioonidest. Erandiks on siin küll magneesiumioonid, sest magneesiumhüdroksiid ja -karbonaat on vees lahustumatud. Nende lahustuvus tugevate hapete ammooniumisoolade vesilahustes eraldab aga magneesiumiooni II rühma katioonidest ning lubab paigutada teda I rühma katioonide hulka.

§ 28. Kaaliumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Naatriumvesiniktartraat $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ moodustab neutraalsete, küllaldaselt kontsentreeritud kaaliumi soolade lahustega valge peenekristallilise kaaliumvesiniktartraadi sedeme:



Reaktsioon teostatakse väikeses katseklaasis, kuhu viiakse 4 - 5 tilka uuritavat lahust ning lisatakse 4 - 5 tilka $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ -lahust. Reaktsiooni tulemusena tekivad $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ annab kergesti üleküllastunud lahuseid.

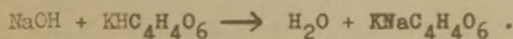
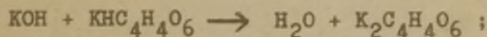
Seetõttu tuleb katseklaasi sisu jahutada, hoides katseklaasi külmas vees (kraanist voolavas vees). Sademe tekkimist kiirendab ka katseklaasi seinte hõõrumine klaaspulgaga.

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ sade lahustub soojas vees ja tugevates happetes:

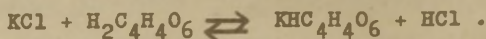


Seetõttu ei või uuritav lahust kaaliumi tõestamisel olla happelise reaktsiooniga. Etaanhappes $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ sade märgatavalt ei lahustu.

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ sade lahustub ka leelistes, kuna tekivad vees lahustuvad neutraalsed viinhappe soolad:



Naatriumvesiniktartraadi asemel võib K^+ -ioonide tõestamiseks kasutada ka viinhapet $H_2C_4H_4O_6$:



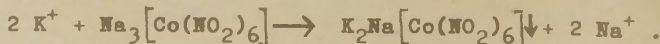
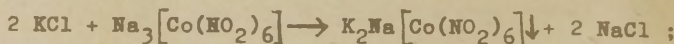
Nagu nähtub ülaltoodud võrrandist, tekib reaktsiooni tulemusena vaba mineraalhape (HCl), mistõttu K^+ -ioonide sadenemine ei ole täielik. K^+ -ioonide võimalikult täielikuks sadestamiseks viinhappega lisatakse uuritavale lahusele veel CH_3COONa -lahust, mis dissotsieerudes annab Na^+ - ja CH_3COO^- -ioonid. Atsetaatioonid seovad vesinikioonid vähedissotsieeruvaks etaanhappeks, milles aga $KHC_4H_4O_6$ enam märgatavalt ei lahustu:



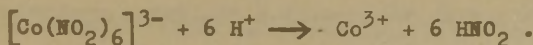
Ammooniumioonid (NH_4^+) moodustavad samuti $NaHC_4H_4O_6$ või $H_2C_4H_4O_6$ lisamisel vähelahustuva ühendi $NH_4HC_4H_4O_6$. Seetõttu segavad NH_4^+ -ioonid K^+ -ioonide tõestamist. Kui uuritav lahus sisaldab K^+ -ioone väheses hulgas, tuleb lahus portselantiiglis kokku aurutada. Samas on võimalik vabane-da ka ammooniumi sooladest, kui aurutusjääki kuumutada. Seejuures ammooniumi soolad lagunevad, näit.:



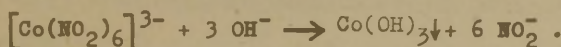
2. Naatriumheksanitrokobaltaat(III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ moodustab neutraalses või etaanhappelises lahuses K^+ -ioonidega naatrium-kaaliumheksanitrokobaltaat(III) kollase sademe:



$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ sade lahustub tugevates mineraalhapetes. See-juures kompleksioon $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ laguneb:



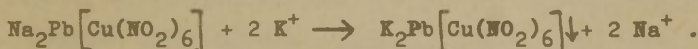
Kompleksioon $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ laguneb ka leeliste toimel:



Seetõttu tuleb antud reaktsiooni läbi viia neutraalses või nõrgalt happelises lahuses (pH väärtusel 4 - 5). Selline pH väärtus saavutatakse happelisele lahusele naatriumatsetaadi lisamisega. Reaktsioon teostatakse väikeses katseklaasis.

NH_4^+ -ioonid segavad K^+ -ioonide tõestamist antud reak-tiiviga.

3. Naatrium-plumbum-heksanitrokupraat(II) $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ moodustab K^+ -ioonidega musta kristallilise sademe $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$:

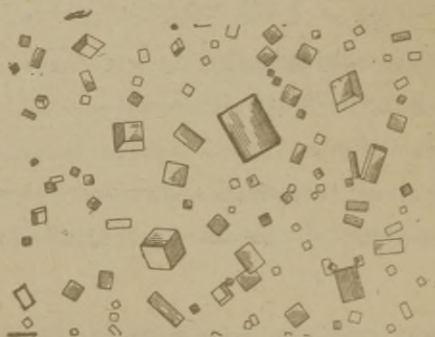


Antud reaktsiooni teostatakse mikrokristalloskoopili-sel meetodil, sest $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ kristallid on iseloomu-liku kuubilise kujuga (vt. joon. 6).

Reaktsiooni teostamiseks asetatakse mikroskoobi ese-meklaasile üks tilk uuritavat lahust ja aurutatakse see põ-leti nõrga leegi kohal kuivaks. Jahutatud tahkele jäägile lisatakse üks tilk $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ -lahust. Saadud kristal-le vaadeldakse mikroskoobi all.

Antud reaktsioon on äärmiselt tundlik, võimaldades avastada K^+ -ioone koguses 0,15 μg .

NH_4^+ -ioonid annavad $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ lisamisel samasuguse kuju ja värvusega kristalle. Seetõttu segavad NH_4^+ -ioonid K^+ -ioonide tõestamist kirjeldatud reaktsiooni kasutamisel.

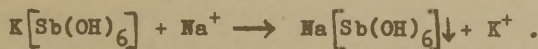


Joon. 6. $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ kristallid.

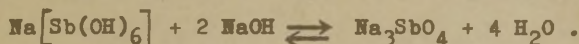
4. Põleti leegi värvumine. Kuumutamisel lenduvad kaaliumi soolad lagunevad gaasipõleti leegis, kusjuures tekib kaaliumi aatomitele iseloomulik roosakasvioletne põleti leegi värvus (kiirgusspekter). Kui uuritav lahus sisaldab peale K^+ -ioonide ka Na^+ -ioone, siis värvub gaasipõleti leek uuritava lahuse aurustusjärgi sisseviimisel intensiivselt kollakaks, nii et kaaliumi aatomitele iseloomulikkude roosakasvioletset värvust ei ole näha. Niisugusel juhul vaadeldakse põleti leeki läbi indigolahusega täidetud klaasprisma (pudeli), milles naatriumi aatomitele iseloomulik kollane värvus neeldub. See võimaldab muuta kaaliumi aatomite poolt esilekutsutud roosakasvioletse värvuse nähtavaks.

§ 29. Naatriumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Kaaliumheksahüdroksoantimonaat(V) $K[Sb(OH)_6]$ moodustab Na^+ -ioonidega neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas valge kristallilise naatriumheksahüdroksoantimonaat(V) sademe:



Sademe kiiremaks ilmumiseks tuleb katseklaasi jahutada ning selle siseseinu hõõruda klaaspulgaga. $Na[Sb(OH)_6]$ sade settib kiiresti katseklaasi põhja (ja osaliselt ka seintele). Sade lahustub kuumas vees ja leelistes. Viimasel juhul tekib ortoantimonhappe neutraalne sool, mis on vees lahustuv:



Hapete toimel kompleksioon $[Sb(OH)_6]^-$ laguneb, kusjuures eraldub valge amorfne metaantimonhappe sade:



Selle sademe väljalangemise korral tehakse sageli ekslikke järeldusi, pidades seda $Na[Sb(OH)_6]$ sademeks.

Seega tuleb reaktsioon läbi viia neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas. Tuleb märkida, et $K[Sb(OH)_6]$ on võrdlemisi vähetundlik reaktiiv Na^+ -ioonidele: maksimaalne lahjendus, mille juures veel $Na[Sb(OH)_6]$ sade ilmub, on 1 : 5000. Na^+ -ioonide tõestamist antud reaktiiviga segavad Mg^{2+} - ja NH_4^+ -ioonid.

Juhul kui tekib kahtlusi $K[Sb(OH)_6]$ toimel saadud sa-

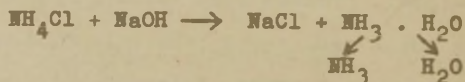
deme koekestises, võib naatriumi olemasolu selles kontrollida leekreaktsiooni abil, lisades enne sademele ühe tilga 6 N HCl.

2. Põleti leegi värvumine. Naatriumi soolade viimisel gaasipõleti leeki värvub see intensiivselt kollaseks. Seejuures tuleb silmas pida, et paljud reaktiivid sisaldavad jälgedena Na^+ -ioone, mis kogunevad analüüsi käigus esimese rühma katioonide lahusesse. Niisugusel teel sisseviidud naatriumi kogus on aga suhteliselt väike ning sellele vastavalt põleti leegi värvus väikese intensiivsusega.

Kui uuritav lahus sisaldab Na^+ -ioone suuremates kogustes kui reaktiivide poolt sisse viidud, on leegi värvus väga intensiivne ning kaob (või väheneb) aeglaselt. Leekreaktsiooniga võib Na^+ -ioone tõestada otseselt alglahusest. Teised katioonid seda reaktsiooni ei sega.

§ 30. Ammooniumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Tugevate leeliste (KOH, NaOH) toimel eraldub ammooniumi sooladest soojendamisel ammoniaak:



Eralduvat ammoniaaki on võimalik kindlaks teha kas lõhna järgi või märke lakmuspaberi abil, kuna mürk punane lakmuspaber muutub NH_3 aurude toimel siniseks.

Praktiliselt teostatakse seda reaktsiooni järgmiselt.
3 - 4 tilka uuritavat lahust viiakse portselantiiglisse ning

lisatakse 2 - 3 tilka 6 N NaOH-lahust. Portselantiigel kaetakse seejärel viivitamatult esemeklaasiga, mille alumisele küljele on surutud tükike niisket punast lakuspaberit. Esemeklaasiga kaetud portselantiigel asetatakse soojale veevannile või asbestvõrgule (tõmbekapi all). Sealjuures tuleb jälgida, et:

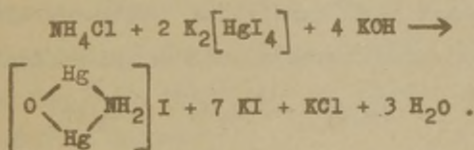
a) nii uuritava lahuse kui ka leelise lisamisel jääksid portselantiigli seinad kuivaks;

b) et lahus portselantiiglis ei läheks keema, sest NaOH-lahus keeb tõukeliselt ning eralduvad pritsmed värvivad lakuspaberi siniseks, sõltumata sellest, kas uuritavas lahuses leidub NH_4^+ -ioone või mitte.

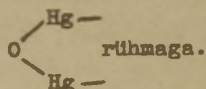
Kirjeldatud reaktsiooni abil saab NH_4^+ -ioone tõestada kõigi teiste katioonide manulusel, s. o. vahetult alglahusest.

Tuleb silmas pidada, et analüüsi käigus lisatakse uuritavale lahusele reaktiive, mis ise sisaldavad NH_4^+ -ioone. Seepärast ongi nende tõestamine vahetult alglahusest vajalik.

2. Nessleri reaktiiv $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ + KOH moodustab ammoniumioonidega punakaspruuni oksodimerkuriammoniumjodiidi sademe:



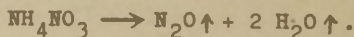
Oksodimerkuriammooniumjodiidi võib vaadelda kui ammooniumjodiidi, kus kaks vesiniku aatomit on asendatud kahevalentse



Kui NH_4^+ -ioonide kontsentratsioon on väike, ei ilmu Nessleri reaktiivil toime punakaspruuni sadet, vaid lahus värvub kollakaks või oranžiks. Nessleri reaktsioon on väga tundlik ja võimaldab avastada väikesi NH_4^+ -ioonide hulki. Seetõttu kasutatakse seda reaktsiooni ka sanitaarkemias laboratooriumides NH_4^+ -ioonide jälgede avastamiseks joo-givees.

I ja II rühma kationide juuresolek ei sega NH_4^+ -ioonide avastamist Nessleri reaktiiviga. III - IV rühma kationidest võivad mõned (eriti Fe^{3+}) sadeneda värviliste hüdroksiididena Nessleri reaktiivil toime ning seega takistada NH_4^+ -ioonide tõestamist.

3. NH_4^+ -ioonide kõrvaldamine uuritavast lahusest. Kuna NH_4^+ -ioonid segavad K^+ -ioonide ja Na^+ -ioonide tõestamist, tuleb nad lahusest enne kõrvaldada. Selleks aurutatakse uuritav lahuse portselantiiglis kuivaks ning kuumutatakse tahket jääki kuni valge "suitsu" eraldumise lõppemiseni. Seejuures lagunevad ammooniumi soolad:

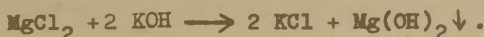


NH_4^+ -ioonide täielikuks eraldamiseks lisatakse jahutunud tiiglisse tahkele jäägile 1 - 2 tilka kontsentree-

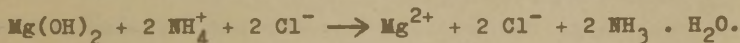
ritud HNO_3 -lahust ning korratakse aurutamist ja kuumutamist. Teist korda kuumutatud jäägis kontrollitakse ammoniumioonide eraldamise täielikkust Nessleri reaktiivi abil (vt. § 32, p. 3).

§ 31. Magneesiumioonide tõestusreaktsioonid.

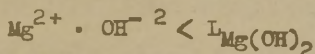
1. Tugevad leelised. NaOH ja KOH sadestavad magneesiumi soolade lahustest magneesiumhüdroksiidi:



Mg(OH)_2 on valge sültjas sade, mis lahustub hapetes ja tugevate hapete (HCl , H_2SO_4 jt.) ammoniumisoolade NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ jt. vesilahustes:

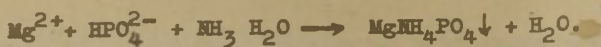


Toodud näites väheneb OH^- -ioonide kontsentratsioon lahuses vähedissotseeruva ühendi H_2O tekkimise tõttu niivõrd, et korrutis $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{OH}^{-2}$ osutub väiksemaks Mg(OH)_2 lahustuvuskorrutisest:



ning seetõttu, vastavalt sademe tekkimise ja lahustumise tingimustele, lahustub Mg(OH)_2 sade.

2. Dinaatriumvesinikfosfaat Na_2HPO_4 moodustab Mg^{2+} -ioonidega NH_4Cl ja ammoniaagi mamlusel valge kristallilise MgNH_4PO_4 sademe:



Kui Mg^{2+} -ioonide kontsentratsioon lahuses on väike, siis toimub MgNH_4PO_4 sadenemine aeglaselt. Selle kiirendamiseks võib katseklaasi seinu hõõruda klaaspulgaga.

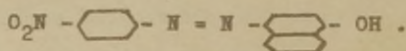
MgNH_4PO_4 sade lahustub nii mineraalhapestes (HCl jt.) kui ka etanhhappes. Ammooniumi soolade lahustes MgNH_4PO_4 sade ei lahustu.

Kui lahus ei sisalda ammoniaaki, moodustab Na_2HPO_4 toimel Mg^{2+} -ioonidesse MgHPO_4 amorfne sade. Ammooniumi soola (NH_4Cl) lisatakse selleks, et $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel ei sadeneks $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Reaktsiooni teostamist on kõige parem alustada happelises lahuses (enne lisatakse HCl), mille happelisust seejärel järk-järgult vähendatakse tilkhaaval ammoniaagi vesilahuse lisamisega. Algul neutraliseerib ammoniaagi vesilahus happe, kusjuures tekib MgNH_4PO_4 sadenemiseks vajalik NH_4Cl . Pärast neutralisatsiooni lõppu algab MgNH_4PO_4 iseloomuliku kristallilise sademe eraldamine.

3. Reaktsioon magnesoon II-ga. Magneesiumhüdrokksiid adsorbeerib lahusest mõningaid orgaanilisi värvaineid, kusjuures nende värvainete värvus adsorbeerunud olekus on teistsugune kui lahuses. Seda asjaolu kasutatakse Mg^{2+} -ioonide avastamisel orgaanilise reaktiiviga, magneeson II-ga.* Magneeson II

* Magneeson II ehk p-nitrobenseenaso- α -naftoolil on järgmine struktuurvalem:



lahus on leeliseses keskkonnas punakas või punakasvioletne. Adsorbeerudes magneesiumhüdroksiidil muutub magnesoon II värvus siniseks. Suuremate Mg^{2+} -ioonide kontsentratsiooni puhul tekib sinine sade.

Kui Mg^{2+} -ioonide tõestamisel magnesoon II-ga värvub lahus kollakaks, on keskkond liiga happeline. Niisugusel juhul tuleb lisada kas NaOH- või KOH-lahust.

Mg^{2+} -ioonide tõestamist magnesoon II-ga ei sega K^+ -, Na^+ -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, Ba^{2+} -, Al^{3+} - ja Mn^{2+} -ioonid. Antud reaktsioonil on segajateks Ni^{2+} -, Co^{2+} - ja Cd^{2+} -ioonid, mis annavad samasuguse värvuse muutuse nagu Mg^{2+} -ioonid. Kui lahus sisaldab väga palju ammooniumi sooli, tuleb need enne Mg^{2+} -ioonide tõestamisreaktsiooni läbiviimist eemaldada lahusest (muidu ei ole võimalik saada $Mg(OH)_2$ sadet).

Mõningad I rühma katioonide tähtsamad reaktsioonid on toodud tabelis 2.

T a b e l 2.

Katioonide I rühma reaktsioone.

Reaktiiv	Katioonid			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
1	2	3	4	5
KOH, NaOH	-	-	NH_3 eraldumisel soojendamisel	$Mg(OH)_2$ valge amorfne sade
$NaHC_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_6$	-	$NH_4HC_4H_4O_6$ valge krist. sade	-
$H_2C_4H_4O_6$	valge krist. sade			

1	2	3	4	5
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ kollane krist. sade	-	$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ kollane krist.. sade	-
$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	-	$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ valge krist. sade	HSbO_3 valge amorfne sade	$\text{Mg}[(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2]$ valge krist. sade
Nessleri reaktiiv $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$	-	-	$\left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \right]$ punakaspruun sade	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ valge I amorfne sade
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 +$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$	-	-	-	MgNH_4PO_4 valge krist. sade
Magnesium II KOH või NaOH	-	-	-	Sinine lahus või sade
Leekreaktsioon	Violetne	Kollane	-	-

§32. I rühma katioonide segu analüüs.

1. Leekreaktsioon. 1-2 cm³ uuritavat lahust aurustatakse portselantiiglis kuivaks ja jäädga teostatakse leekreaktsioon (vt. § 28, p.4 ja § 29, p.2).

2. NH₄⁺-ioonide tõestamine. Lahuse eri osast tõestatakse NH₄⁺-ioonid NaOH (vt. § 30, p. 1) või Nessleri reaktiivi abil (vt. § 30, p. 2). Ammooniumioonide esinemine segab nii K⁺-ioonide kui ka Na⁺-ioonide tõestamist.

3. NH₄⁺-ioonide eemaldamine. 1-2 cm³ uuritavat lahust viiakse portselantiiglisse ja aurutatakse veevannil peaaegu kuivaks. Lahuse pinnal tekkinud soolakihi lahustamiseks segatakse seda aeg-ajalt klaaspulgaga aurustamise käigus. Peaaegu kuivale jäägile lisatakse 1 - 3 tilka kontsentreeritud HNO₃-lahust ja jätkatakse lahuse aurutamist. Tahket jääki kuumutatakse asbestvõrgul (tõmbekapis!) kuni ammooniumi sooladest põhjustatud "valgete aurude" eraldumise lõppemiseni. Tiigel jahutatakse ja lisatakse uuesti 1 - 2 tilka kontsentreeritud HNO₃-lahust, mille järel aurutamist ja kuumutamist korratakse. NH₄⁺-ioonide eraldumise täielikkust kontrollitakse Nessleri reaktiiviga. Selleks lahustatakse kübe tahket jääki 1 - 2 tilgas vees ja lisatakse reaktiiv. NH₄⁺-ioonide esinemise korral jätkatakse jäägi aurutamist ja kuumutamist HNO₃-lahusega. NH₄⁺-ionide puudumisel tõõdeldakse jääki 3 - 5 tilga 2 N CH₃COOH-lahusega. Vajaduse korral tsentrifuugitakse ja kõrvaldatakse lahustumatu jääk.

Lahus võib sisaldada näüd K⁺-, Na⁺- ja Mg²⁺-ioone.

4. K⁺-ioonide tõestamine. NH_4^+ -ioonidest vaba lahuse ühest osast tõestatakse K⁺-ioonid $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ abil (vt. § 28, p. 2).

5. Mg²⁺-ioonide tõestamine. Mg²⁺-ioonid tõestatakse lahuse eri osast Na_2HPO_4 -ga (vt. § 31, p. 2) või magnesoon II-ga (vt. § 31, p. 3).

I rühma katioonide analüüsil segavad Mg²⁺-ioonid Na⁺-ioonide tõestamist $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ abil. Seetõttu tuleb Mg²⁺-ioonid enne Na⁺-ioonide tõestamist eraldada.

6. Mg²⁺-ioonide eraldamine. Mg²⁺-ioonide esinemise korral lisatakse lahuse teisele osale 3 N või 2 N KOH-lahust kuni leelise reaktsioonini (kontroll lakmuspaberiga). Lahust soojendatakse veevannil. Tsentrifugeeritakse. Sademes on $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Lahuses esinevad K⁺- ja Na⁺-ioonid ning KOH liig.

7. Na⁺-ioonide tõestamine. Lahus neutraliseeritakse 2 - 3 N HCl-lahusega ja aurutatakse portselantiiglis kuivaks. Jääk lahustatakse 2 - 3 tilgas vees ja lisatakse 1 tilk 1 N KOH-lahust. Lahus viiakse katseklaasi ja lisatakse võrdne ruumala selget $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ -lahust. Katseklaasi jahutatakse ning siseseina hõõrutakse klaaspulgaga $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ sadenemise kiirendamiseks.

§ 33. I rühma katioonide ühendid meditsiinis.

Paljud I rühma katioonide ühendid etendavad tähtsat osa füsioloogilistes protsessides ning leiavad kasutamist meditsiinis.

Kaalium ja naatrium esinevad organismis anorgaaniliste ühenditena - kloriididena, vesinikkarbonaatidena ning fosfaatidena, aga samuti ka keeruliste orgaaniliste ainete koostises, kuuludes nii ühel kui teisel juhul kudede ning füsioloogiliste vedelikkude koostisse.

Naatriumkloriidi (Natrium chloratum, NaCl) 0,9%-line lahus on füsioloogiline lahus, mis on isotooniline vereplasmaga ning mida seetõttu kasutatakse veeni manustamiseks suure verekaotuse korral, samuti aga ka mitmesuguste füsioloogiliste eksperimentide juures.

Naatriumsulfaati (glaubrisool, Natrium sulfuricum, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ja kaaliumvesiniktartaraati (viinakivi, Kalium bitartaricum purum, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) kasutatakse mõningate maohaiguste ravimisel.

Kaaliumbromiidi (Kalium bromatum, KBr) ja naatriumbromiidi (Natrium bromatum, NaBr) kasutatakse rahustavate vahenditena.

Naatriumvesinikkarbonaati (Natrium bicarbonicum, söögisooda, NaHCO_3) kasutatakse maomahla liigse happesuse neutraliseerimiseks.

Kaaliumjodiidi (Kalium jodatum, KI) kasutatakse reahaiguste, nagu näiteks ateroskleroosi, hüpertüreooosi jt. ravimisel.

Ammooniumi soolad ja ammoniak tekivad looduses valkude lagunemisel. Looduslikku vett loetakse saastunuks (ning seetõttu joogiks kõlbmatuks), kui ta sisaldab ammooniumi sooli või ammoniaaki. Viimase olemasolu vees määratakse sa-

nitaar-keemilisel analüüsil väga tundliku reaktsiooni abil (Nessleri reaktsioon, vt. § 30).

Ammoniaagi vesilahust nimetatakse nuuskiirituseks ning teda kasutatakse hingamiskeskuse ärritamiseks teadvuseta oleku korral.

Kõik inimeste ja loomade koed sisaldavad magneesiumi, samuti leidub teda taimede rohelises pigmendis - klorofüllis.

Magneesiumoksiidi (Magnesia usta, MgO) kasutatakse mao- mahla liigse happesuse neutraliseerimiseks ning mõningate nahahaiguste ravimiseks.

Magneesiumsulfaati ehk mõrusoola (Magnesium sulfuricum, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) kasutatakse mahaiguste ravimisel.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a ü l e s a n d e d .

1. Mille suhtes erineb I katioonide rühm teistest katioonide rühmadest?
2. Milleks on vaja K^+ -ioonide tõestamisel enne eraldada ammoniumi soolad?
3. Kirjeldada Na^+ -ioonide sadestamistingimusi $K[Sb(OH)_6]$ kasutamisel.
4. Millistel tingimustel sadeneb $KHC_4H_4O_6$?
5. Põhjendada NH_4Cl osa Mg^{2+} -ioonide sadestamisel Na_2HPO_4 abil.

6. Koostada NH_4^+ -, K^+ - ja Mg^{2+} -ioonide analüüsi skeem.

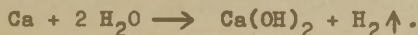
IX p e a t ü k k .

KATIOONIDE II RÜHM.

Ba^{2+} -baariumioonid , Ca^{2+} -kaltsiumioonid.

§ 34. Rühma iseloomustus.

Katioonide II analüütilisse rühma kuuluvad leelismuldmetallide baariumi ja kaltsiumi katioonid. Ohuga kokkupuutel oksüdeeruvad leelismuldmetallid kergesti, andes aluselisi okside - BaO , CaO . Veega reageerivad nad juba toatemperatuuril vastavalt reaktsioonile



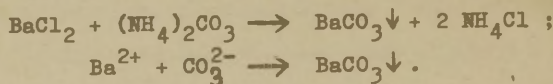
Moodustuvad hüdroksiidid on küllalt hästi vees lahustuvad, kusjuures hüdroksiidide lahustuvus suureneb metalli aatommassi suurenemisel. Ba(OH)_2 on aluselisemate omadustega ja lahustub paremini vees kui Ca(OH)_2 . Ba(OH)_2 -vesilahust nimetatakse barüütveeks, Ca(OH)_2 -vesilahust - lubjaveeks.

II rühma katioonide karbonaadid, oksalaadid, sulfaadid ja fosfaadid lahustuvad vees raskesti, kloriidid, nitraadid ja atsetaadid aga - hästi.

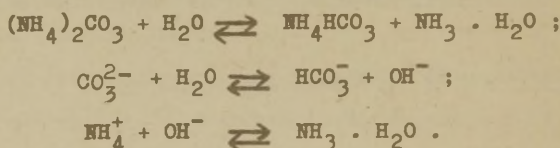
Vesilahustes on Ba^{2+} - ja Ca^{2+} -ioonid värvusetud.

§ 35. Rühmareaktiivi toime.

Katioonide II rühma rühmareaktiiviks on $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ moodustab Ba^{2+} - ja Ca^{2+} -ioonidega vees lahustumatuid karbonaate, näit.

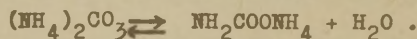


$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ on nõrga aluse ja nõrga happe sool, mis vesilahuses tugevasti hüdrolyüsib:



Hüdrolyüsi tagajärjel väheneb CO_3^{2-} -ioonide hulk lahuses ja II rühma katioonide sadestumine muutub ebatäielikuks, kuna vastavad vesiniksoolad, vesinikkarbonaadid $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ jt. on vees lahustuvad. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hüdrolyüsi tagasitõrjumiseks lisatakse lahusele NH_3 vesilahust, hüdrolyüsi tasakaal nihkub seejuures vasakule, s. o. CO_3^{2-} -ioonide tekke suunas.

Lagunemise tõttu sisaldab tahke $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ka ammooniumkarbonaati $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, mis tunduvalt vähendab CO_3^{2-} -ioonide kontsentratsiooni temast saadavas lahuses:



Kuna $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ei sadesta II rühma katioone, tuleb antud reaktsiooni tasakaalu nihutada vasakule $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tekke

suunas. Seda saavutatakse lahuse soojendamisel 70 - 80° C-ni. Lahuse soojendamine soodustab ka sademe kristallisatsiooni. Kristalne sade on aga tsentrifuugimisel hästi eraldatav.

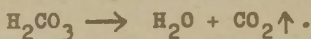
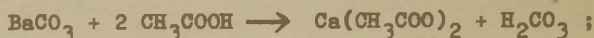
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ manulusel sadenevad ka Mg^{2+} -ioonid (kuigi osaliselt) koos II analüütilise rühma katioonidega suhteliselt raskesti lahustuva aluselise karbonaadi $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tekke tõttu. Tugevate hapete ammoniumisoolade (näit. NH_4Cl) juuresolekul jäävad Mg^{2+} -ioonid lahusesse (sademe olemasolu korral aga see lahustub). Seda põhjustab asjaolu, et ammoniumioonide hüdroolüüsil eralduvad H^+ -ioonid ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$), mis seovad lahuses olevaid OH^- -ioone ($\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Ühtlasi väheneb ka lahuses olev CO_3^{2-} -ioonide kontsentratsioon, kuna osa CO_3^{2-} -ioonidest läheb üle HCO_3^- -ioonideks.* Seetõttu muutuvad ionide kontsentratsioonide korrutised ($[\text{Mg}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ ja $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$) väiksemaks kui $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lahustuvuskorrutised ja vastavad ühendid ei sadestu (sademe olemasolu korral aga sade lahustub).

Ülaltoodust järeldub, et Ba^{2+} - ja Ca^{2+} -ioonide sadestamine tuleb läbi viia kindla pH juures. Arvutused näitavad, et sadestamisel pH väärtnusel $\sim 9,2$ eraldame II rühma katioonid täielikult I rühma katioonidest. Kui $\text{pH} < 9,2$, ei sadestu II rühma katioonid täielikult; kui $\text{pH} > 9,3$, sadestuvad aga osaliselt ka Mg^{2+} -ioonid. Vajaliku pH loomiseks ja säilitami-

* Seetõttu tuleb NH_4Cl liiga lahuses vältida, kuna CO_3^{2-} -ioonide kontsentratsiooni vähenemise tõttu võib Ba^{2+} - ja Ca^{2+} -ioonide sadestumine muutuda ebatäielikuks.

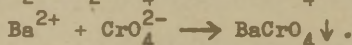
seks lahuses kasutatakse ammoonium-puhversegu ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$).*

Kokku võttes: II rühma katioonide täielik eraldamine I rühma katioonidest toimub $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel NH_3 ja NH_4Cl manulusel soojendamisel. Moodustuv sade (BaCO_3 , CaCO_3) on valge ja lahustub kergesti mineraalhapetes ja etaanhappes (välja arvatud H_2SO_4 , mis II rühma katioonidega annab raskesti lahustuvaid sulfaate: BaSO_4 , CaSO_4), näiteks:



§ 36. Baariumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 moodustab Ba^{2+} -ioonidega baariumkromaadi kollase sademe:



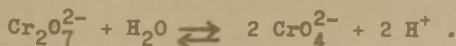
Sade lahustub HCl -s ja HNO_3 -s, kuid ei lahustu CH_3COOH -s. Antud reaktsiooni kasutatakse nii Ba^{2+} -ioonide tõestamisel kui ka eraldamisel Ca^{2+} -ioonidest. Etaanhappe keskkonnas Ca^{2+} -ioonid K_2CrO_4 -ga sadet ei moodusta ja seetõttu Ba^{2+} -ioonide tõestamist ei sega.

* Ammoonium-puhversegu pH väärtuse saab arvutada vör-randi

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_3} + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,25 + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

alusel.

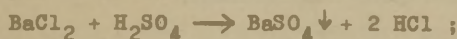
K_2CrO_4 asemel võib sadestava reaktiivina kasutada ka $K_2Cr_2O_7$, kuna $Cr_2O_7^{2-}$ -ioonide hüdroliisil tekivad CrO_4^{2-} -ioonid:



Sellisel juhul tuleb aga Ba^{2+} -ioonid sadestada naatriumatsetaadi CH_3COONa manulusel, et siduda eralduvaid H^+ -ioone ($CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$).

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne ruumala 2 n K_2CrO_4 -lahust. Ba^{2+} esinemisel tekib kollane sade - $BaCrO_4$. Kontrollimiseks võib sadet lahustada tilgas kontsentreeritud HCl -s ja teha leegi värvumise katse.

2. Värvelhappe ja lahustuvad sulfaadid (SO_4^{2-} -ioonid) annavad Ba^{2+} -ioonidega valge peenekristallilise $BaSO_4$ sademe:



$BaSO_4$ sade on hapetes lahustumatu.

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse sama hulk lahjendatud värvelhapet, $((NH_4)_2SO_4, Na_2SO_4)$.

3. Leegi värvumise katse. Baariumi lenduvad soolad värvivad gaasipõleti värvusetu leegi kollakasroheliseks.

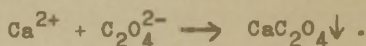
4. Sademeid Ba^{2+} -ioonidega annavad ka teised reaktiivid:

a) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ annab valge BaC_2O_4 sademe, mis lahustub tugevates hapetes ja ka etaanhappes keetmisel;

b) Na_2HPO_4 moodustab valge BaHPO_4 sademe. Sade lahustub hapetes.

§ 37. Kaltsiumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Ammooniumoksalaat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ moodustab Ca^{2+} -ioonidega CaC_2O_4 valge sademe:



Sade lahustub kergesti mineraalhapetes, kuid ei lahustu etaanhappes.

Ba^{2+} -ioonid annavad $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ga analoogilise sademe ja peavad olema enne Ca^{2+} -ioonide tõestamist eraldatud. BaC_2O_4 erinevalt CaC_2O_4 -st lahustub CH_3COOH -s keetmisel.

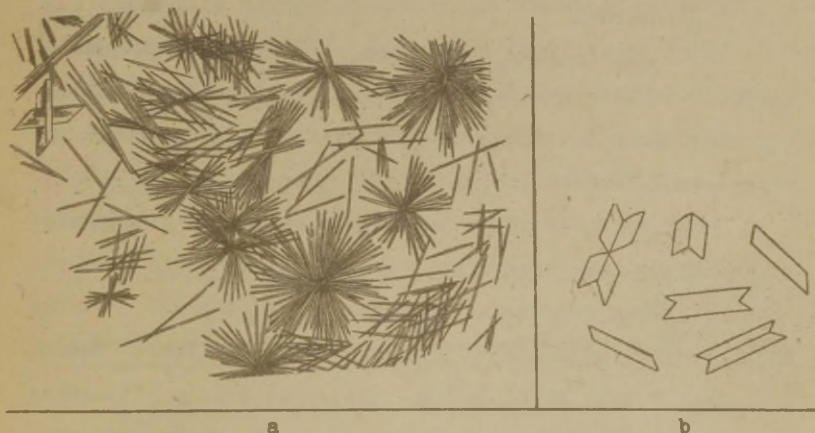
Reaktsiooni teostamine. 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -lahust.

2. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. H_2SO_4 toimel tekivad Ca^{2+} -ioone sisaldavale lahusele kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iseloomuliku kujuga kristallid.

Reaktsiooni teostamine. Uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk lahjendatud H_2SO_4 -lahust. Seismisel eralduvad kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallid. Reaktsiooni kiirendamiseks võib kergelt aurustada, nii et tilga härtel algaks $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ väljakristalliseerumine. Kristallide kuju sõltub lahuse kontsentratsioonist. Väga iseloomulikud on

lahjendatud lahusest eralduvad kristallid (joon. 7), mis võimaldavad kaltsiumi määrata baariumi manulusel. Avastatav miinimum 0,04 $\mu\text{g Ca}^{2+}$. Piirlahjendus 1 : 25 000.

3. Leegi värvumise katse. Kaltsiumi lenduvad soolad värvivad gaasipõleti värvusetu leegi telliskivipunaseks.



Joon. 7. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristallid;

- a) lahjendatud lahuses,
- b) kontsentreeritud lahuses.

4. Sademeid Ca^{2+} -ioonidega annavad ka teised reaktiivid:

a) H_2SO_4 ja tema lahustuvad soolad annavad Ca^{2+} -iooni de küllalt suure kontsentratsiooni korral lahuses valge kristalse CaSO_4 sademe;

b) Na_2HPO_4 moodustab CaHPO_4 sademe. Sade lahustub hapetes.

§ 38. I ja II rühma katioonide segu
analüüs (I skeem).

Lahuses võivad esineda NH_4^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{2+} -, Ca^{2+} -
ja Ba^{2+} -ioonid.

1. Elkatsed

a) NH_4^+ -ioonide tõestamine leeliselahusega gaasikaambris või Nessleri reaktiiviga. NH_4^+ tuleb tõestada alglahusest, kuna II rühma reaktiiviga vliakse NH_4^+ -ioonid uuritavasse lahusesse (§ 30).

b) Proov II rühma katioonide esinemise kindlakstegemiseks. Selleks lisatakse 2 tilgale alglahusele (või pärast III rühma eraldamist ja vastavat tõõtlemist saadud soolhappelisele lahusele) 2 N NH_3 -lahust leelise reaktisioonini, 1 tilk NH_4Cl -lahust, soojendatakse ja lisatakse 2 - 3 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust. Sademe teke tõestab II rühma katioonide esinemist. Kui katioonide II rühm esineb, tuleb ta täielikult eraldada, kuna II rühma katioonid segavad I rühma katioonide tõestamist. II rühma puudumisel analüüsitakse lahust I rühma katioonide esinemisele.

2. II rühma katioonide eraldamine I rühma katioonidest
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ja NH_4Cl manulusel. 10 - 12 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 N NH_3 -lahust kuni leelise reaktisioonini (proov lakmusega!),* 2 - 3 tilka NH_4Cl (et

* Kui uuritavas lahuses esinevad Mg^{2+} -ioonid, siis võib NH_3 -lahuse lisamisel tekkida valge sade (hägu) $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Sel juhul lisatakse NH_4Cl -lahust kuni sademe lahustumiseni (katseklaasi segu tuleb hoolikalt segada pärast iga tilga NH_4Cl lisamist!). Seejärel lisatakse 2 - 3 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust.

Mg^{2+} kaasa ei sadeneks; juhul kui analüüsitav lahus oli tugevalt soolhappeline, ei ole NH_4Cl lisamine vajalik, kuna ta tekib lahuse neutraliseerimisel NH_3 -lahusega). Lahust kuumutatakse veevannil ja lisatakse tilkhaaval 8 - 10 tilka $(NH_4)_2CO_3$ -lahust, segatakse ja tsentrifuugitakse. Sadet eraldamata kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilga $(NH_4)_2CO_3$ -lahust. Kui tekib sadet (hägu), lisatakse veel 4 - 5 tilka $(NH_4)_2CO_3$ -lahust, tsentrifuugitakse ja korratakse kontrolli. Kui on saavutatud täielik sadestumine, eraldatakse sade lahusest ja pestakse 1 - 2 korda kuuma veega.

Sade: $BaCO_3$, $CaCO_3$	Tsentrifugaat: K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+
1	2
<p>3. Sademe lahustamine. $BaCO_3$ ja $CaCO_3$ sade lahustatakse kuumutamisel 8 - 10 tilgas 2 N CH_3COOH-s. Kui lahus on kergelt hägune, eraldatakse hägu tsentrifuugimisel ja heidetakse kõrvale (hägu võib moodustuda, kui CH_3COOH-s sisaldub H_2SO_4 või SO_4^{2-}-ioonide järgi)</p>	<p>K^+, Na^+, Mg^{2+} ja NH_4^+-soolade liig.</p> <p>1) Tsentrifugaat aurustatakse portselantiiglis 1 - 2 ml-ni.</p>
<p>4. <u>Ba^{2+} tõestamine ja eraldamine.</u></p> <p>Ba^{2+}-ioonid segavad Ca^{2+}-ioonide tõestamist, seepärast tuleb eelkõige tõestada Ba^{2+} ja siis eraldada ta lahusest. Selleks lisatakse 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele võrdne hulk CH_3COONa- ja $K_2Cr_2O_7$-lahust.</p>	<p>2) Analüüsitakse vastavalt I rühma katioonide analüüsi skeemile (§ 32).</p>

1

Soojendatakse, kollane sade tõestab Ba^{2+} esinemist (§ 36 p.1). Kui lahuses esineb Ba^{2+} , lisatakse kogu lahusele 2-3 tilka CH_3COONa -lahust kuni Ba^{2+} täieliku sadestumiseni. (Seda näitab sademe peal oleva vedeliku oranž värvus.) Kuumutatakse 1 - 2 minutit ja tsentrifuugitakse.

Sade: $BaCrO_4$ ei analüüsita

2

Tsentrifugaat

Ca^{2+} ja $K_2Cr_2O_7$

liig

5. Ca^{2+} tõestamine $(NH_4)_2C_2O_4$ -ga. Tsentrifugaadile lisatakse tilkhaaval $(NH_4)_2C_2O_4$ -lahust. Valge kristalne sade tõestab Ca^{2+} (§ 37, p. 1). Soovitav on teostada kontrollreaktsioon. Tekkinud sade lahustatakse 2 - 3 tilgas 2 $NHCl$ -e ja teostatakse mikrokristalloskoopiline reaktsioon Ca^{2+} -ioonile (§ 37, p. 2).

§ 39. II rühma katioonide tõestamine lähtelahuse eri osadest.

Katioonide süstemaatilise analüüsi käigus esinevad II rühma katioonide tunduval kaod, mistõttu need katioonid võivad jääda tõestamata. II rühma katioonide kao põhjuseks on nende sadestumine koos III rühma katioonidega. Seda võivad põhjustada: 1) III rühma sadestamisel kasutatavad reaktiivid $(NH_4)_2S$ ja $NH_3 \cdot H_2O$ sisaldavad lisandina $(NH_4)_2CO_3$, mis

tekib õhu CO_2 toimel ($2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$); 2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sisaldab lisandina $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mis tekib S^{2-} -ioonide oksüdeerumisel õhuhapniku toimel; 3) kaasasades-tumine Al^{3+} ja Cr^{3+} hüdroksiididega. Järelikult, kui süs-temaatilise analüüsi käigus ei teki $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel II rühma karbonaatide sadet, tuleb neid katioone püüda tões-tada lähtelahuse eri osadest. Seejuures võib kasutada järg-mist metoodikat.

1. Ba^{2+} -ioonide tõestamine. Võetakse 10 - 12 tilka uuritavat lahust ja sadestatakse HCl abil V rühma katioo-nid (§ 68, lk. 197). Sademe eraldamisel saadud tsentrifu-gaadile lisatakse H_2SO_4 , mille toimel sadestuvad BaSO_4 , osaliselt ka CaSO_4 ning PbSO_4 (PbCl_2 suhteliselt suure lahustuvuskorrutise tõttu ei sadene Pb^{2+} täielikult HCl toimel). Sade eraldatakse, pestakse veega ja töödeldakse soojendamisel 8 - 10 tilga 6 N NaOH -lahusega. PbSO_4 la-hustub seejuures Na_2PbO_2 tekke tõttu. Pärast tsentrifuu-gimist ja lahustamata jäänud sademe pesemist viiakse BaSO_4 üle BaCO_3 -ks (§ 76, lk. 213). Viimane lahustatakse (pä-rast hoolikat pesemist!) 2 - 3 tilgas 2 N CH_3COOH -lahuses ja tõestatakse Ba^{2+} (§ 36, p. 1).

2. Ca^{2+} -ioonide tõestamine. Võetakse 2 tilka uurita-vat lahust, lisatakse 1 tilk 4 N H_2SO_4 -lahust ja CaSO_4 la-hustuvuse vähendamiseks 3 tilka etüülalkoholi. CaSO_4 sades-tumise kiirendamiseks hõõrutakse katseklaasi siseseina klaaspulgaga. 3 - 5 minuti pärast eraldatakse sade tsentri-fuugimisel. Sadet loksutatakse 3 - 4 tilga veega. Seejuures

I - II rühma katioonide süstemaatilise analüüsi skeem.

$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$

Lahuse
eri osades
tõestatakse

a) NH_4^+

b) II rühma
katioonide
olemasolu

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$

Sade
 $\text{BaCO}_3, \text{CaCO}_3$
 CH_3COOH

Lahus
 $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$

Lahus
 $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$

$((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ja teiste NH_4 -soolade liig)
konts. HNO_3 + kuumu-
tamine

Lahuse eri osas
tõestatakse Mg^{2+}

CH_3COOH

$\text{NH}_3 \uparrow, \text{N}_2\text{O} \uparrow$

Lahus

$\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$

Lahuse eri osas
tõestatakse K^+

KOH

Sade
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Ei uurita

Lahus
 K^+, Na^+

Tõestatakse Na^+

Lahuse eri osas
tõestatakse Ba^{2+}

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$

CH_3COONa

Sade

BaCrO_4

Ei uurita

Lahus
 Ca^{2+}

Tõestatakse Ca^{2+}

CaSO_4 osaliselt lahustub. Esemeklaasile paigutatakse 1 tilk selget lahust, osa veest aurustatakse ja vaadeldakse lahuse ümber tekkivat kristallide rõngast mikroskoobi abil. Ca^{2+} -ioonide manulusel koosneb see rõngas kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pik-kadest nõeljatest kristallidest, mis tavaliselt on kimpudeks kogunenud (vt. joon. 7).

§ 40. II rühma katioonide ühendid meditsiinis.

Baariumi ühendid. Baariumioonid on mürgised. BaSO_4 , mis on väga raskesti lahustuv sool, ei ole mürgine ja teda kasutatakse kontrastainena mao-sooletrakti röntgenoskoopilisel uurimisel. Meditsiinis kasutatav BaSO_4 ei tohi sisaldada vees või hapetes lahustuvaid baariumi sooli, mis võivad põhjustada mürgistumist. BaSO_4 sobivust meditsiinis kasutamiseks kontrollitakse soolhappe abil. Kui soolhappelahuses õnnestub avastada baariumioone, siis kontrollitav BaSO_4 ei kõlba.

Kaltsiumi ühendid. Kaltsiumi soolad kuuluvad elavate organismide rakkude koostisse. Kaltsiumfosfaati ja -karbonaati sisaldub luudes. Kaltsiumioonide hulk veres on normaalselt 9,2 - 11,3 mg 100 cm³ vereseerumi kohta.

Füsioloogilised uurimused on näidanud, et veres sisalduvad kaltsiumioonid etendavad tähtsat osa südame töö reguleerimises. Kaltsiumioonide esinemine veres on üheks faktoriks, mis tingib vere hüübimist.

Kaltsiumkloriidi kasutatakse farmatseutilise preparaadi-na.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a
ü l e s a n d e d .

1. Mille poolest erinevad II rühma katioonid I rühma katioonidest?
2. Millises keskkonnas viiakse läbi II rühma katioonide sadestamine?
3. Miks kasutatakse II rühma rühmareaktiivina $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, aga mitte Na_2CO_3 ?
4. Miks tuleb II rühma sadestamisel lisada NH_3 -lahust ja NH_4Cl ?
5. Miks lahustub CaC_2O_4 soolhappes, ei lahustu aga etaanhappes?
6. Kuidas selgitada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lahustumist hapetes ja ammoniumi soolades?
7. Miks BaSO_4 ei lahustu hapetes?
8. Miks Ba^{2+} -ioonide sadestamisel $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ga moodustub BaCrO_4 sade?
9. Kuidas eristada CaC_2O_4 ja BaC_2O_4 sademeid?
10. Kuidas viia läbi analüüsi Ca^{2+} -, Na^+ - ja Mg^{2+} -ioonide koosesinemisel lahuses?

X p e a t ü k k .

KATIOONIDE III RÜHM.

Al^{3+} -alumiinium(III)ioonid, Fe^{3+} -raud(III)ioonid,
 Cr^{3+} -kroom(III)ioonid, Mn^{2+} -mangaan(II)ioonid,
 Fe^{2+} -raud(II)ioonid, Zn^{2+} -tsink(II)ioonid.

§ 41. Rühma iseloomustus.

III analüütilise rühma katioonid sadestuvad erinevalt I ja II rühma katioonidest vees lahustuvate sulfiidide $/(\text{NH}_4)_2\text{S}$, K_2S , K_2S , $\text{Na}_2\text{S}/$ toimel vees lahustumatute sulfiidide või hüdroksiididena.

III rühma kuuluvate katioonide lähtelemendid asuvad perioodilisuse süsteemi erinevates rühmades (II, III, VI, VII ja VIII). Seetõttu on nende omadused väga mitmesugused.

III rühma katioonidele on iseloomulikud oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioonid. Püsiva oksüdatsiooniastmega on ainult tsink (esineb Zn^{2+} -ioonina) ja alumiinium (esineb Al^{3+} -ioonina). Teised elemendid on muutuva oksüdatsiooniastmega. Raud esineb oksüdatsiooniastmes kaks (Fe^{2+} -ioonina) ja kolm (Fe^{3+} -ioonina). Kroom esi-

neb katioonina - Cr^{3+} . Sageli esineb aga kroom oksüdatsiooniastmes kuue, kuuludes anioonide CrO_4^{2-} ja $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ koostisse. Mangaanile on peale oksüdatsiooniastme kaks (Mn^{2+}) iseloomulikud veel neli, kuue ja seitse. Neis ühendes kuulub mangaan anioonide MnO_3^{2-} , MnO_4^{2-} ja MnO_4^- koostisse.* Eri-
nevatele ioonidele on iseloomulikud erinevad reaktsioonid. Redutseerumis-oksüdeerumisreaktsioone kasutatakse laialdaselt nii III rühma katioonide tõestamiseks kui ka üksteisest eraldamiseks.

III rühma katioonide hüdroksiidid on nõrgad alused, nad ei lahustu vees, kuid lahustuvad hapetes. Alumiiniumi, tsingi ja krooni hüdroksiidid on amfoteersete omadustega, nad lahustuvad nii hapetes kui ka leelistes, moodustades viimasel juhul aluminaate (näit. NaAlO_2), tsinkaate (näit. Na_2ZnO_2) ja kromaate(III) (näit. NaCrO_2). Kuna hüdroksiidide aluselised omadused on nõrgad, hüdrolyüsuvad neile vastavad soolad vesilahuses. Tugevate hapete poolt moodustatud sooladel on vesilahuses happeline reaktsioon. Alumiiniumi ja krooni soolad nõrkade hapetega hüdrolyüsuvad praktiliselt täielikult ja vesilahustes ei ole nad püsivad, näit. Al^{3+} ja Cr^{3+} ioonide vastavad sulfiidid lagunevad vesilahuses hüdrolyüsi tõttu ja sadenevad vastavate hüdroksiididena.

III rühma katioonidele on iseloomulik tendents moodustada kompleksühendeid, mida kasutatakse laialdaselt III rühma katioonide tõestamisel ja eraldamisel.

* Antud eeskirjas on nimetatud ainult elementide püsivad oksüdatsiooniastmed. Ebapüsivaid ioone ei käsitleta, kuna tavalistes tingimustes nad ei esine.

Lihtsooladest on vees hästi lahustuvad kleriidid, nitraadid, sulfaadid ja atsetaadid. Sulfiidid, karbonaadid ja fosfaadid ei lahustu vees, kuid lahustuvad hapetes.

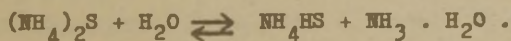
Enamik III rühma katioonidest on lahuses iseloomuliku värvusega. Fe^{2+} -ioonid värvivad lahuse kahvaturheliseks, Fe^{3+} -ioonid kollaseks, Cr^{3+} -ioonid, olenevalt tingimustest, tumeroheliseks või sinivioletseks.

§ 42. Rühmareaktiivi toime.

III rühma rühmareaktiiviks on ammooniumsulfiid - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

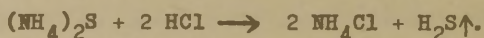
Sadestamiseks tuleb kasutada värskelt valmistatud $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust, kuna ammooniumsulfiid oksüdeerub õhu toimetel. Tekivad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja ammooniumpolüsulfiid - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lisand värvib $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahuse kollaseks. Peale selle neelab $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahus õhust CO_2 ja sisaldab seetõttu lisandina ammooniumkarbonaati. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ esinemise korral ammooniumsulfiidis sadenevad aga koos III rühma katioonidega ka II rühma katioonid raskesti lahustuvate sulfaatidena ja karbonaatidena.

Nõrga happe ja nõrga aluse soolana on ammooniumsulfiid veelahuses väga tugevalt hüdrolüüsunud (hüdrolüüsi aste ~0,999):



$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ veelahuses esinevad seega NH_4^+ -, OH^- , HS^- -ioonid ja vähesel hulgal S^{2-} -ioone. Hüdrolüüsi tõttu väheneb sa-

destavate ioonide - sulfiidioonide (S^{2-}) kontsentratsioon $(NH_4)_2S$ -lahuses niivõrd, et III rühma katioonid ei sadene täielikult. Nagu II rühma katioonide sadestamisel (§35), tuleb ka III rühma katioonide puhul enne rühmareaktiivi lisamist luua lahuses kindel vesinikioonide kontsentratsioon, mis tagab III rühma katioonide täieliku eraldamise. Eelkõige neutraliseeritakse pärast IV rühma katioonide eraldamist saadud happeline lahus NH_3 -lahusega (III rühma katioonide soolade lahustel on hüdroolüüsi tõttu happeline reaktsioon; süstemaatilise analüüsi käigus IV ja V rühma katioonide sadestamisel vesiniksulfiidiga viiakse lisaks sellele lahusesse HCl). $(NH_4)_2S$ ei tohi lisada happelisele lahusele, sest seejuures eraldub õhku mürgine vesiniksulfiid:



Et aga NH_3 -lahuse lisamine võib põhjustada Mg^{2+} sadestumist $Mg(OH)_2$ -na (vt. § 35), siis lisatakse lahusesse ka NH_4Cl , nii et lahuse pH ei ületaks 9,3.

NH_4Cl lisamine on kasulik ka sellepolest, et ta koaguleeriva elektrolüüdina võimaldab vältida kolloidlahuste teket (mõnedel III rühma katioonide sulfiididel on kalduvus sadenemisel moodustada kolloidlahuseid, mis raskendab nende eraldamist tsentrifuugimisel). Koagulatsiooni soodustab ka lahuse soojendamine sadestamisel.

III rühma katioonide sadestamisel $(NH_4)_2S$ -lahusega, mis sisaldab S^{2-} -ioone ja hüdroolüüsi tõttu ka OH^- -ioone, sadenevad sulfiididena FeS , Fe_2S_3 , MnS , ZnS (nende katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutised on väiksemad kui vastavate

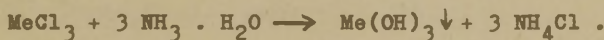
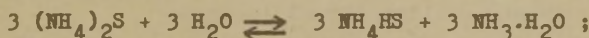
hüdrosiidide lahustuvuskorrutised) ja hüdrosiididena $Al(OH)_3$ ja $Cr(OH)_3$ (hüdrosiidide lahustuvuskorrutised on väiksemad kui vastavate katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutised).

III rühma katioonide sadestamisel $(NH_4)_2S$ toimel kulgevad järgmised reaktsioonid:

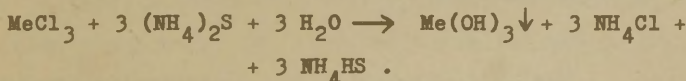
a) sulfiidi moodustumise reaktsioonid:



b) hüdrosiidi moodustumise reaktsioonid:



Viimaseid reaktsioone võib väljendada summaarselt ühe võrrandiga:



III rühma katioonide sulfiididel ja hüdrosiididel on järgmised iseloomulikud värvused:

FeS, Fe_2S_3 - must,

MnS - roosakasbeež,

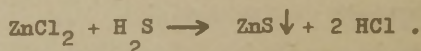
$Cr(OH)_3$ - hallikasroheline või hallikasviolett,

$Al(OH)_3, ZnS$ - valge.

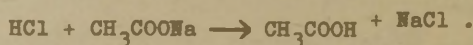
III rühma katioonide sulfiidid ja hüdrosiidid lahustuvad kergesti lahjendatud hapetes.

III rühma sadestamist H_2S toimel on võimalik läbi viia ainult leeliseses lahuses, kuna H_2S on väga nõrk hape ja neut-

raalses keskkonnas on S^{2-} konteentratsioon lahuses (vt. § 52) liiga madal, et ületada III rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutisi. Brandi moodustab tsink, kuna ZnS lahustuvuskorrutis on palju väiksem ($1,2 \cdot 10^{-23}$) ja ZnS sadeneb H_2S toimel:



Reaktsiooni tagajärjel tekib aga tugev hape, milles ZnS on lahustuv ja sadestumine pole täielik. Tugeva happe sidumiseks lisatakse CH_3COONa -lahust. Nüüd vabaneb nõrk hape (etaanhape), milles ZnS ei lahustu:

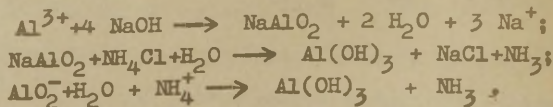


Kokku võttes: III rühma katioonid tuleb sadestada nõrgalt leeliseses keskkonnas (NH_4)₂ S toimel NH_3 ja NH_4Cl manulusel kuumast lahusest.

§ 43. Alumiiniumioonide tõestusreaktsioonid.

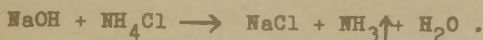
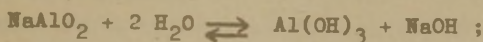
Al^{3+} -ioonid on värvusetud.

1. Aluminaati $NaAlO_2$, $KAlO_2$ sisaldavale lahusele (3-4 tilka) lisatakse võrdne hulk NH_4Cl küllastatud lahust või vähesel hulgal tahket NH_4Cl ja kuumutatakse veevannil keemiseni. Sadeneb $Al(OH)_3$ sültjas sade:



Reaktsiooni mehhanism. $NaAlO_2$ hüdrolyüsib vesilahuses. Seejuures eralduv $NaOH$ reageerib NH_4Cl -ga, andes gaasilise

NH_3 , mis lendub kuumutamisel, ja hüdrofüüsi tasakaal nihkub $\text{Al}(\text{OH})_3$ moodustumise suunas:



2. Alisariin (diokstüantrakinoon) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ moodustab Al^{3+} -ioonidega leeliseses lahuses punase värvusega adsorptsiooniühendi - alumiiniumlaki.

Reaktsioon viiakse läbi tilkmeetodil.

Reaktsiooni teostamine. Filterpaberi tükikesele asetatakse tilk uuritavat lahust ja hoitakse 1 - 2 minutit kontsentreeritud NH_3 -lahuse kohal, et filterpaberil moodustuks $\text{Al}(\text{OH})_3$. Täpi keskele asetatakse 1 tilk alisariinilahust alkoholis ja töödeldakse uuesti gaasilise ammoniagiga. Seejärel kuivatatakse filterpaberit ettevaatlikult gaasipõleti leegi kohal NH_3 liia eraldamiseks, mis moodustab alisariiniga punakasvioletse värvusega ühendi ja maskeerib alumiiniumlaki punast värvust. Kui uuritavas lahuses on ka teisi III rühma katioone, tuleb need enne eraldada sadestamisel $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahusega. Selleks niisutatakse filterpaberit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahusega ja viiakse reaktsioon läbi eespool kirjeldatud viisil. Alumiiniumi tõestamist segavad teised III rühma katioonid sadestuvad tilga piirides tsüanoferraatidena, Al^{3+} -ioonid difundeeruvad aga tilga härtel ja moodustavad alisariiniga punase alumiiniumlaki tilga härtel rõnga.

3. Aluminoon ($\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COONH}_4)_3$) moodustab ammoniakaelses keskkonnas alumiinium-ioonidega punase värvusega laki.

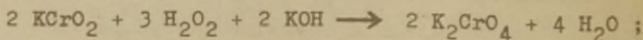
Reaktsiooni teostamine. 2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 tilk 2 N etanhapet, 1 - 2 tilka aluminooni 0,01%-list lahust ja segu soojendatakse veevannil. Seejärel lisatakse 2 N NH_3 -lahust (lõhna ilmutamiseni) ja 2 - 3 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust. Alumiiniumlaki punased räitsakad näitavad Al^{3+} manulust. Reaktsioon on väga tundlik. Peale Al^{3+} -ioonide moodustavad aluminooniga punaseid lakke ka Fe^{3+} -, Cr^{3+} - ja Ca^{2+} -ioonid. Erinevalt alumiiniumlakist aga laguneb kroomlakk NH_3 toimel ja kaltsiumlakk $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel. Fe^{3+} -ioonid tuleb enne reaktsiooni teostamist lahusest eemaldada (selleks lisatakse lahusele NaOH liias, sade eraldatakse, ja lahus, mis sisaldab AlO_2^- -ioone, hapetatakse etanhappega).

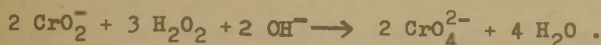
§ 44. Kroomioonide tõestusreaktsioonid.

Cr^{3+} -ioone sisaldavad lahused on roheline või violetse värvusega. Oksüdatsiooniastmes kuus kroom kuulub anioonide koostisse: kromaatioonid CrO_4^{2-} on kollase ja dikromaatioonid $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oranži värvusega.

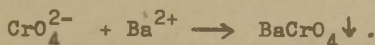
1. Oksüdeerijate toime. Oksüdeerijate (Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , Na_2O_2 , KMnO_4 jt.) toimel oksüdeerub Cr(III) kroom(VI)-ni.

a) Oksüdeerimine leeliseses keskkonnas. Hallikasrohelist kroom(III) ühendid muutuvad oksüdeerijate toimel leeliseses keskkonnas kroom(VI) ühenditeks - kromaatideks, näit. K_2CrO_4 , mis on kollase värvusega:

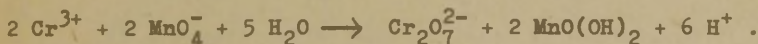
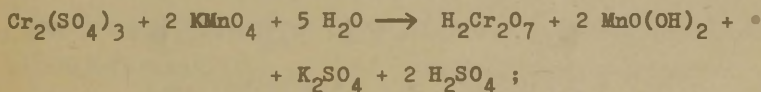




Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale Cr^{3+} -ioone sisaldavale lahusele lisatakse 4 - 5 tilka 2 N KOH-lahust kuni algul moodustuva $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sademe täieliku lahustumiseni (tekib KCrO_2). Nüüd lisatakse 2-3 tilka 3%-list H_2O_2 -lahust ja kuumutatakse veevannil, kuni roheline värvus muutub kollaseks. Saadud lahust hapestatakse etaanhappega ja lisatakse 3 - 4 tilka BaCl_2 -lahust. Moodustub BaCrO_4 kollane sade, mis tõestab CrO_4^{2-} -ioonide olemasolu lahuses:



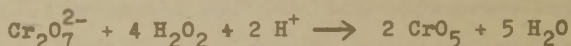
b) Oksüdeerimine happelises keskkonnas. Oksüdeerimisel happelises keskkonnas lähevad violetsed või rohelised kroom(III) ühendid üle kroomi(VI) ühendeiks - dikromaatideks, näiteks $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mis on oranži värvusega:



Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi viiakse 3 - 4 tilka KMnO_4 -lahust ja 1 - 2 tilka 2 N H_2SO_4 -lahust. Saadud segule lisatakse 2 - 3 tilka Cr^{3+} -ioonide lahust, kuumutatakse veevannil kuni KMnO_4^* värvuse kadumiseni ja oranži

* Et lahus ei ole küllalt happeline, siis ei teki siin mangaan(II) sool nagu tavaliselt KMnO_4 -ga oksüdeerimisel happelises keskkonnas, vaid $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Palju hapet aga ei ole otstarbekas lisada.

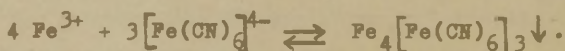
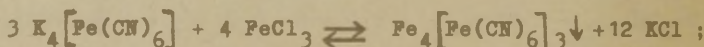
värvuse ilmutumiseni. Moodustunud lahusele, mis sisaldab $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ioone, lisatakse 5 - 7 tilka eetrit, 1 - 2 tilka H_2O_2 ja loksutatakse. Pinnale eralduv eetrikiht värvub kroomperoksiidi moodustumise tõttu siniseks.



§ 45. Raud(III)ioonide tõestusreaktsioonid.

Fe^{3+} -ioone sisaldavad lahused on kollase või punakaspruuni värvusega.

1. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ moodustab Fe^{3+} -ioonidega tumesinise värvusega ühendi $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ - raud(III)heksatsüanoferraat(II) - nn. berliini sinine :

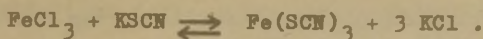


Reaktsioon on soovitatav läbi viia tilkmeetodil.

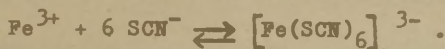
Reaktsiooni teostamine: 1 tilgale uuritavale lahusele klaas- või tilkplaadil või filterpaberil lisatakse 1 tilk $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust.

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ sade ei lahustu lahjendatud soolhappes, lahustub aga vähesel määral oblikhappes ja reaktiivi liias.

2. Kaaliumtiotsüanaat KSCN või ammooniumtiotsüanaat NH_4SCN moodustavad Fe^{3+} -ioonidega veripunase värvusega ühendi - $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, mis lahustub hästi vees:



Koos $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -ga moodustuvad sel reaktsioonil sama värvusega kompleksioonid $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:

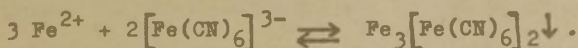
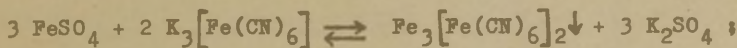


Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale Fe^{3+} soola lahusele lisatakse 1 - 2 tilka KSCN - või NH_4SCN -lahust. Reaktsioon on pöörduv; reaktiiv liig suunab reaktsiooni tasakaalu värvilise produkti moodustumise suunas. Reaktsiooni võib läbi viia tilkmeetodil filterpaberil.

§ 46. Raud(II)ioonide tõestusreaktsioonid.

Fe^{2+} -ioonid on kahvaturohelise värvusega.

1. Kaaliumheksatsüanoferraat(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ moodustab Fe^{2+} -ioonidega tumesinise $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ - raud(II)heksatsüanoferraat(III) - nn. turnbulli sinise sademe:



Reaktsiooni teostamine: 2 - 3 tilgale Fe^{2+} soola lahusele lisatakse 1 - 2 tilka $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust.

$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ sade ei lahustu hapetes, leeliste toimel laguneb.

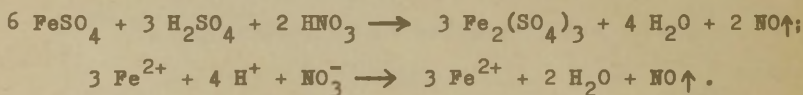
Reaktsiooni on soovitatav läbi viia tilkmeetodil filterpaberil või tilkplaadil.

Kui lahuses on teisi katioone (Mn^{2+} , Zn^{2+} jt.), võib sade olla määratud rohelise värvusega.

2. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ annab Fe^{2+} -ioonidega valge $Fe_2[Fe(CN)_6]$ sademe, mis õhu käes seistes muutub sinakaks Fe^{2+} -ioonide osalise oksüdeerumise tõttu Fe^{3+} -ioonideks.

3. Oksüdeerijate toime. Oksüdeerijate (HNO_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$ jt.) toimel oksüdeeruvad Fe^{2+} -ioonid Fe^{3+} -ioonideks.

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka Fe^{2+} soola lahust, lisatakse 2 tilka 2 N H_2SO_4 , kuumutatakse segu keemiseni ja lisatakse 2 tilka kontsentreeritud HNO_3 :



Saadud lahusele lisatakse 2 tilka $KSCN$ -lahust. Veripunase värvuse ilmumine $Fe(SCN)_3$ tekkimise tagajärjel tõestab Fe^{2+} -ioonide oksüdeerumist Fe^{3+} -ioonideks.

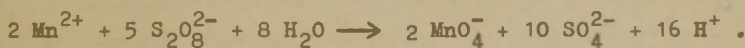
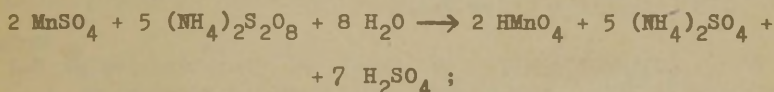
§ 47. Mangaanioonide tõestusreaktsioonid.

Mn^{2+} -ioonid on kahvatu-roosa värvusega. Nendele vastavate soolade lahjendatud lahused on peaaegu värvusetud, kontsentreeritud lahused on roosa värvusega.

1. Oksüdeerijate toime. Oksüdeerijate ($NaBiO_3$, PbO_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ jt.) toimel võivad Mn^{2+} -ioonid oksüdeeruda kuni permanganaat MnO_4^- -ioonideni, kus mangaan on seitsmevalentne. MnO_4^- -ioonid on violetse värvusega.

a) Oksüdatsioon ammooniumpersulfaadiga katalüsaatori - Ag^+ -ioonide manulusel.

Reaktsiooni teostamine. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ küllastatud lahuse 3 - 4 tilgale katseklaasis lisatakse 1 tilk 2 N HNO_3 -lahust, 2 tilka 0,1 N AgNO_3 -lahust ja kuumutatakse veevannil (mitte keeta!). Nüüd viiakse kuuma segusse klaaspulga abil minimaalne hulk Mn^{2+} sisaldavat uuritavat lahust (lahus ei tohi sisaldada Cl^- -ioone, kuna kloriidide toimel laguneb permangaanhape $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Cl}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2 \uparrow + 8 \text{H}_2\text{O}$ ja lahus muutub värvusetuks, samuti kõrvaldavad Cl^- -ioonid reaktsiooni segust katalüsaatori Ag^+ , mis sadeneb AgCl valge sademena) ja segatakse. Violetse värvuse ilmumine tõestab mangaani esinemist:



Kui reaktsioonil tekib aga $\text{MnO}(\text{OH})_2$ pruun sade, siis näitab see, et Mn^{2+} -ioonide kontsentratsioon on liiga kõrge. Sel juhul lahjendatakse uuritava lahuse tilka enne mõne tilga veega ja korratakse katset.

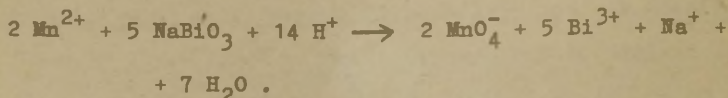
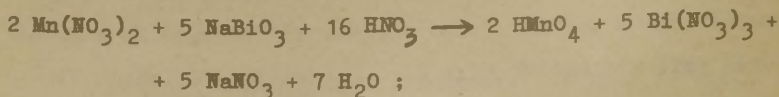
Kui lahuses esinevad Cl^- -ioonid, sadestatakse need eelnevalt mõne tilga AgNO_3 lisamisega. AgCl sade eraldatakse tsentrifuugimisega.

b) Oksüdatsioon naatriumvismutaadiga.

Koonilisse katseklaasi võetakse 1 - 2 tilka uuritavat lahust (lahus ei tohi sisaldada Cl^- -ioone*) ja 3 - 4 tilka

* Cl^- -ioonide väheste hulkade manulusel võib esimesel hetkel täheldada lahuse värvumist punakasvioletseks, hiljem värvus kaob MnO_4^- redutseerumise tõttu Cl^- -ioonide toimel.

6 N HNO_3 . Segule lisatakse vähesel määral tahket NaBiO_3 , segatakse ja tsentrifuugitakse. Mn^{2+} esinemisel lahuses on tsentrifugaat lilla värvusega MnO_4^- moodustumise tõttu:



Reaktsioon viiakse läbi külmalt.

§ 48. Tsinkioonide tõestusreaktsioonid.

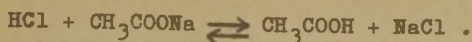
Zn^{2+} -ioonid on värvusetud.

1. Vesiniksulfiid H_2S annab Zn^{2+} -ioonidega valge ZnS sademe:



Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 4 - 5 tilka tsingi soola lahust, 2 - 3 tilka CH_3COONa -lahust ja läbi saadud segu juhitakse H_2S , mida saadakse Kippi aparaadist (katse viiakse läbi tõmbekapis!).

Zn^{2+} -ioonide sadenemine H_2S -iga ilma CH_3COONa lisamata ei ole täielik, kuna tekkiv ZnS lahustub osaliselt reaktsioonil tekkivas tugevas happes. CH_3COONa seob tugeva happe ja vabanevas nõrgas etaanhappes ZnS ei lahustu (erinevus MnS ja FeS , mis lahustuvad etaanhappes):



Mõnikord tekib valkjas hägu H_2S toimel ka Zn^{2+} -ioonide puudumisel lahuses. Sel juhul eraldub väävel, mis ei lahustu tugevates hapetes. On vaja tingimata kontrollida ZnS sademe lahustuvust soolhappes.

Teised III rühma katioonid ei sadestu H_2S toimel, kuna nende sulfiidide lahustuvuskorrutised on palju suuremad ZnS lahustuvuskorrutisest.

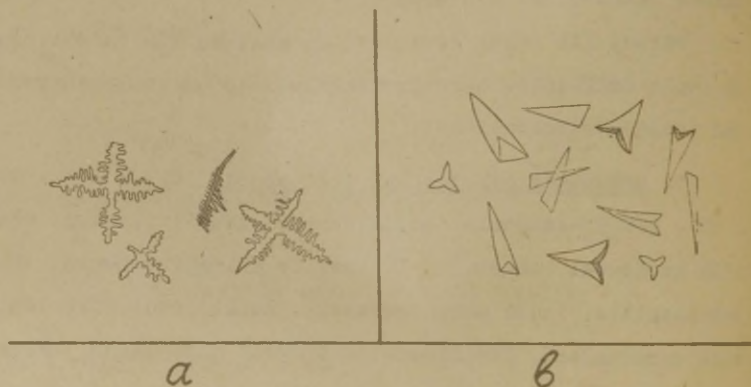
2. Difenüültiokarbasooni (ditisooni) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} - \text{SC} - \text{NH} - \text{NHC}_6\text{H}_5$ -lahusele tetrakloorüsinihus lisatakse mõni tilk uuritavat lahust. Zn^{2+} -ioonide esinemise korral värvub reaktiiv lahuse purpurpunaseks. Reaktsiooni võib läbi viia neutraalses, leeliseses ja nõrgalt happelises keskkonnas.

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Reaktsiooni teostamine. Etanahappega hapestatud uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Eralduvad valged iseloomuliku kujuga kristallid - ristid ja dendriidid (joon. 8). Kui lahuse on hapestatud mineraalhappega või Zn^{2+} -ioonide kontsentratsioon on väga väike, tuleb lahuse tilk alusklaasil enne kuivaks aurutada ja pärast jahutamist töödelda reaktiivlahusega.

§ 49. III rühma katioonide segu analüüs.

Antud metoodilises juhendis toodud III rühma katioonide segu on võimalik analüüsida ositi analüüsi meetodil, s.o. tõestada üksteise juuresolekul, kasutades selektiivseid reak-

tiilve ja rangelt kinni pidades reaktsiooni läbiviimiseks ettenähtud tingimustest. Katioonide tõestamise järjekorral ei ole erilist tähtsust, iga katioon tõestatakse lahuse eri osas.



Joon. 8. $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ kristallid:

- a) neutraalses lahuses,
b) happelises lahuses.

1. Fe^{2+} -ioonide tõestamine. Fe^{2+} -ioonid tõestatakse $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ abil (§ 46, p. 1).

2. Fe^{3+} -ioonide tõestamine. Fe^{3+} -ioonid tõestatakse $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (§ 45, p. 1) või $\text{NH}_4\text{SCN}(\text{KSCN})$ (§ 45, p. 2) toimel.

3. Mn^{2+} -ioonide tõestamine. Mn^{2+} -ioonid avastatakse NaBiO_3 (§ 47 "b") toimel. Kui uuritav lahus sisaldab Cl^- -ioone, kõrvaldatakse need enne sadestamisel AgCl -ina. Selleks lisatakse 1 - 2 tilka AgNO_3 -lahust ja sade eraldatakse tsentrifuugimisel.

4. Cr³⁺-ioonide tõestamine. Cr³⁺-ioonid tõestatakse aluselises keskkonnas H₂O₂ lisamisega (§ 44, p. 1). Cr³⁺-ioonid oksüdeeruvad seejuures CrO₄²⁻-ioonideks. Saadud segu hapestatakse, lisades 2 N H₂SO₄ (pH kontrollitakse indikaatorpaberi abil!), seejärel lisatakse uuritavale segule 5 - 7 tilka eetrit, 1 - 2 tilka H₂O₂ ja loksutatakse.

5. Al³⁺-ioonide tõestamine. Al³⁺-ioonid tõestatakse kas NH₄Cl toimel (§ 43, p. 1) või kasutatakse reaktsioone alisariini (§ 43, p. 2) või aluminooniga (§ 43, p. 3).

6. Zn²⁺ tõestamine. Zn²⁺-ioonid avastatakse H₂S toimel pH ~ 2 juures. Reaktsiooni on soovitav läbi viia formaatpuhversegu keskkonnas.

§ 50. I - III rühma katioonide segu süstemaatiline analüüs (II skeem).

Mõnel juhul on III rühma katioonide tõestamisel vaja kasutada süstemaatilist analüüsi käiku.

III rühma süstemaatiliseks analüüsiks kasutatakse mitut meetodit, mis erinevad üksteisest katioonide alarühmadesse eraldamise viisi poolest.

1. Ammoniaagimeetodi puhul toimub alarühmadeks jaotamine NH₃-lahuse toimel ammooniumi soolade manulusel, kusjuures Al³⁺-, Cr³⁺- ja Fe³⁺-ioonid sadestuvad hüdroksiididena, kuna Mn²⁺- ja [Zn(NH₃)₆]²⁺-ioonid jäävad lahusesse.

2. Leelisemeetodi puhul toimub alarühmadeks jaotamine keetmisel NaOH liiaga, kusjuures Al³⁺-, Cr³⁺- ja Zn²⁺-

ioonid jäävad lahusesse AlO_2^- , CrO_2^- ja ZnO_2^{2-} -ioonidena. Teised kolmanda rühma katioonid sadestuvad hüdroksiidide-na.

3. Vesinikülihappendimeetodi puhul toimitakse uuritavasse lahusesse leelise liiaga H_2O_2 juuresolekul. Seejuures Al^{3+} - ja Zn^{2+} -katioonid, muutudes anioonideks AlO_2^- ja ZnO_2^{2-} , jäävad koos CrO_4^{2-} -ioonidega (CrO_4^{2-} -ioonid tekitavad Cr^{3+} oksüdatsioonil H_2O_2 -ga) lahusesse. Fe^{3+} - ja Mn^{4+} -ioonid sadenevad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja $\text{MnO}(\text{OH})_2$ -na. Alljärgnevalt on toodud I - III rühma katioonide segu analüüsi skeem ammoniaagimeetodil ja tabel III rühma katioonide iseloomulike reaktsioonidega. Analüüsi skeem ole rakendatav PO_4^{3-} -ioonide manulusel.

I - III rühma katioonide segu analüüsi skeem (ammoniaagimeetod).

1. Eelkatsed. NH_4^+ , Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõestamine lahuse üksikosades. NH_4^+ -ioonid tuleb tõestada alglahusest, kuna rühmareaktiiviga viiakse NH_4^+ -ioonid uuritavasse lahusesse. Samuti tuleb tõestada Fe^{2+} - ja Fe^{3+} -ioonid, sest analüüsi käigus sulfiidide sademe lahustumisel HNO_3 -s oksüdeerub Fe^{2+} kuni Fe^{3+} .
- a) NH_4^+ -ioonid tõestatakse NaOH või KOH -ga gaasikambris. Nessleri reaktiivi kasutamisel tuleb segavad ioonid enne eraldada, lisades 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele leelist ja alles pärast tekkinud sademe eemaldamist tõestada tsentrifugaadis NH_4^+ (§ 30).
- b) Fe^{2+} - ja Fe^{3+} -ioonid tõestatakse vastavalt $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ või $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ abil lahuse üksikosades. Siniste $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ja $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ sademete teke viitab vastavalt Fe^{2+} - ja Fe^{3+} -ioonide esinemisele. Fe^{3+} -ioone võib tõestada ka NH_4SCN -ga (§ 45 - 46, p. 1 - 2).

Lahus: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , II ja I rühma katioonid. Kui III rühma katioonide analüüsile eelnes IV ja V rühma sadestamine, on lahuses ka S^{2-} - ja Cl^- -ioonid.

2. III rühma katioonide sadestamine $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel NH_3 ja NH_4Cl manulusel.*
Kõigepealt tehakse kindlaks, kas III rühma katioone esineb uuritavas la-

* Leelised ja NH_3 -lahus adsorbeerivad õhust CO_2 , andes vastavaid karbonaate. Seega

huses. Selleks võetakse katseklaasi 2-3 tilka uuritavat lahust, lisatakse 1 tilk NH_4Cl -lahust ja neutraliseeritakse 2 N NH_3 -lahusega, kuni lahus muutub nõrgalt leeliseks. Saadud segu kuumutatakse keemiseni ja lisatakse 1 - 2 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust. Sademe teke tõestab III rühma katioonide esinemist lahuses. Nüüd tuleb nad täielikult eraldada, kuna III rühma katioonid annavad sademeid paljude II ja I rühma reaktiivide toimel. Tsentrifuugikatseklaasi võetakse 20-25 tilka (mitte rohkem) uuritavat lahust, lisatakse 6 - 8 tilka NH_4Cl -lahust ja 2 N NH_3 -lahust tilkhaaval pidevalt segades, kuni tekib püsiv hägu (lahus muutub nõrgalt leeliseks). Selliselt ettevalmistatud lahus kuumutatakse peaaegu keemiseni ja lisatakse segades 12 - 15 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust. Kui sadestumine ei ole täielik, lisatakse veel 4 - 5 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust, kuumutatakse, tsentrifuugitakse ja korratakse kontrolli. Täielikul sadestumisel viiakse tsentrifugaat teise katseklaasi, sadet pestakse hoolikalt (2 - 3 korda) kuuma veega, millele peptisatsiooni vältimiseks on lisatud NH_4NO_3 . Pesemine on vajalik Cl^- -ioonide kõrvaldamiseks sademest, mis takistavad Mn^{2+} tõestamist tema oksüdeerimisel MnO_4^- -ni.

võivad III rühma sadestamiseks kasutatavad reaktiivid sisaldada $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Viimane, samuti kui $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, on siin täiesti lubamatud, kuna sel puhul koos III rühmaga sadenevad ka II rühma katioonid. Seega on III rühma sadestamise eel vaja kontrollida NH_3 ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahuseid, kas nad ei anna sadet II rühma katioonidega (eriti Ba^{2+} -ioonidega).

Sade: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, FeS , Fe_2S_3 , ZnS ,
 MnS

Tsentrifugaat:

Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja teiste NH_4 soolade liig

4. Sademe lahustamine ja Fe^{2+} -ioonide oksüdeerimine Fe^{3+} -ioonideks. Hästi pestud III rühma sadet töödeldakse kuumutamisel 4 - 6 tilga 6 N HNO_3 -ga. Reaktsiooni kiirendamiseks lisatakse 1 - 2 tilka KNO_2 - (või NaNO_2)-lahust. (Võib lisada ka 1 - 2 kristalli KNO_2 (NaNO_2)). Kui 2 - 3-minutise kuumutamise järel on märgata musta sadet, lisatakse veel 3 - 4 tilka HNO_3 ja kuumutatakse uuesti. Eraldunud väevli sade eemaldatakse tsentrifuugimisel ja heidetakse kõrvale. Tsentrifugaati lahjendatakse 5 - 6 tilga veega. HNO_3 oksüdeerib Fe^{2+} -ioonid Fe^{3+} -ioonideks ($\text{FeS} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{S} \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$).

3. Lahuse ettevalmistamine I ja II rühma katioonide tõestamiseks.

Et vältida $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oksüdeerumist $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ks õhuhapniku toimel, millele kaaseks II rühma katioonide sadenemine sulfaatidena, on kohe vaja lagundada $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ liig tsentrifugaadi keetmisel happega. (Hapestamiseks kasutada CH_3COOH või HCl .) Tsentrifugaat viiakse portselantiiglisse, hapestatakse ja aurustatakse umbes poole mahuni. Eraldunud väavel eraldatakse tsentrifuugimisel. Tsentrifugaat aurustatakse kuivaks ja hõõgutatakse NH_4 soolade liia eemaldamiseks (suur NH_4 soolade liig takistab II rühma katioonide sadestamist). Pärast jahtumist loksutatakse jääk 10-12 tilgas 2 N HCl -lahuses ja analüüsitakse vastavalt varem antud skeemile (vt. I ja II rühma katioonide analüüsi skeem).

Lahus: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} (HNO_3).

5. Mn²⁺-ioonide tõestamine. Mn²⁺-ioonid võivad III rühma katioonide edasisel analüüsil jaotuda sademe ja lahuse vahel. Seetõttu on otstarbekohane tõestada Mn²⁺-ioonid lahuse eri osas enne süstemaatilist analüüsi. Mn²⁺-ioonid tõestatakse oksüdeerimisel NaBiO₃-ga (§ 47, p. 1). Lahuse punakasvioletne värvus (MnO₄⁻ tekke tõttu) tõestab Mn²⁺-ioonide esinemist.

Mn²⁺-ioonide tõestamiseks võib kasutada ka teisi reaktsioone, nagu oksüdeerimine (NH₄)₂S₂O₈-ga jne.

6. III rühma katioonide jaotamine alarühmadeks NH₃ liia toimel NH₄Cl manulusel. III rühma katioonide lämmastikhappelisele lahusele lisatakse 8 - 10 tilka NH₄Cl küllastatud lahust ja soojendatakse. NUud lisatakse kontsentreeritud NH₃-lahust kuni leelise reaktsioonini (lakmus!) ja seejärel veel 5 tilka liias. Sade eraldatakse tsentrifuugimisel ja pestakse üks kord NH₄Cl sisaldava veega.

Sade: Fe(OH)₃, Cr(OH)₃, Al(OH)₃ (kaasasadestumise tõttu osaliselt Mn hüdroksiid).

Tsentrifugaat:
Zn(NH₃)₆²⁺, Mn²⁺ (NH₄⁺ ja NH₄ soolade liig).

7. Al³⁺- ja Cr³⁺-ioonide eraldamine Fe³⁺-ioonidest.

Sadet töödeldakse 5-6 tilga 6 N NaOH-lahusega ja soojendatakse. Kuumale lahusele lisatakse tilkhaaval 5-6 tilka 3%-list H₂O₂

8. Zn²⁺-ioonide tõestamine.

Tõestatakse CH₃COOH keskkonnas. 4-5 tilka uuritavat lahust hapestatakse CH₃COOH-ga (lakmus!). Lahus jaotatakse kaheks: ühest osast teostatakse reaktsioon H₂S-ga (§ 48, p. 1) ja teisest osast ditisooniga (§ 48, p. 2).

(Cr^{3+} -ioonide oksüdeerimiseks), segades katseklaasi sisu pärast iga tilga lisamist. Kuumutatakse veel 2 - 3 minutit ja eraldatakse sade tsentrifugimisel.

Sade:

$\text{Fe}(\text{OH})_3$
 $(\text{MnO}(\text{OH})_2)$

Tsentrifugaat:

CrO_4^{2-} , AlO_2^- (NaOH)

Ei analüüsita.

9. CrO_4^{2-} - ja AlO_2^- -ioonid tõestatakse lahuse eri osades.

a) CrO_4^{2-} -ioonide tõestamine.

Tsentrifugaadi kollane värvus viitab CrO_4^{2-} -ioonide esinemisele. CrO_4^{2-} -ioonid tõestatakse H_2O_2 toimel eetri või amüülalkoholi manulusel happelises keskkonnas. Lahus hapestatakse järgmiselt: 2-3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval 2 N H_2SO_4 -lahust punase värvuse kadumiseni. Seejärel lisatakse veel 1-2 tilka H_2SO_4 , jahutatakse ja tõestatakse $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ioonid

kroomperoksidi tekke alusel (§ 44, p. 1 "b").

b) AlO_2^- -ioonide tõestamine.

Tõestatakse NH_4Cl -ga keetmisel (§ 43, p. 1).
Kontrollreaktsioon alisariiniga. 1-2 tilka
lahust hapestatakse CH_3COOH -ga ja tehakse
reaktsioon filterpaberil (§ 43, p. 2).

III rühma katioonide tähtsamaid reaktsioone.

Reak- tiivid	K a t i o o n i d					
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
1	2	3	4	5	6	7
$(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$, valge amorfne, lahustub hapetes ja leelise liias	$Cr(OH)_3$, hal-likasroheline või hallikasvioletne, lahustub hapetes ja leelise liias	Fe_2S_3 , must, lahustub hapetes	FeS , must, lahustub hapetes, ka etanhappes	MnS , roosa-sakasbeež, seisemiselt muutub ka roheliseks, lahustub etanhapetes, ka etanhappes	ZnS , valge, lahustub tugevates hapetes, alahustub etanhapetes ja leelises listes
KOH , $NaOH$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$, punakaspruun amorfne, lahustub tugevates hapetes	$Fe(OH)_2$, valge, õhu käes tumenev $Fe(OH)_3$ tekke tõttu	$Mn(OH)_2$, valge, õhu käes pruunistuv $MnO(OH)_2$ tekke tõttu, lahustub hapetes	$Zn(OH)_2$, valge amorfne, lahustub hapetes, leelises ja ammoniumi soolades

T a b e l 3 (järg).

1	2	3	4	5	6	7
KOH, NaOH liias	Ei teki sadet (tekib AlO_2^-)	Ei teki sadet (tekib CrO_2^-)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Ei teki sadet (tekib ZnO_2^{2-})
KOH, NaOH liig H_2O_2 manulu- sel	Ei teki sadet (tekib AlO_2^-)	Ei teki sadet (tekib CrO_4^{2-} , kol- lane)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{MnO}(\text{OH})_2$, pruun	Ei teki sadet (tekib ZnO_2^{2-})
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$, osal. lahustub reak- tiivis suures liias	$\text{Cr}(\text{OH})_3$, osal. lahus- tub reaktiivis liias	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$, lahus- tub reaktiivis liias
NH_3 liig ammoo- niumi soola manulu- sel	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Ei sadestu; oksüdeerumi- se tõttu sa- destub aegla- selt $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Ei sadestu	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

T a b e l 3 (järg).

1	2	3	4	5	6	7
CH_3COONa , keetmisel	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$, valge	Tekib lahustuv kompleksühend	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$, pruun	-	-	-
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	FeCO_3 , valge, õhu käes pruunistuv $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tekke tõttu	MnCO_3 , valge	Aluseli-sed soolad, lahustub hapetes ja ammoniumi soolades
Na_2HPO_4	AlPO_4 , valge, lahustub leelistes ja tugevates hapetes; ei lahustu etaanhappes	CrPO_4 , roheline, lahustub hapetes ja leelistes; külmalt lahustub osaliselt etaanhappes	FePO_4 , kollakasvalge, lahustub leelistes ja tugevates hapetes; ei lahustu etaanhappes	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, valge, lahustub hapetes, ka etaanhappes	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, valge, lahustub hapetes, ka etaanhappes	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, valge, lahustub hapetes, ka etaanhappes

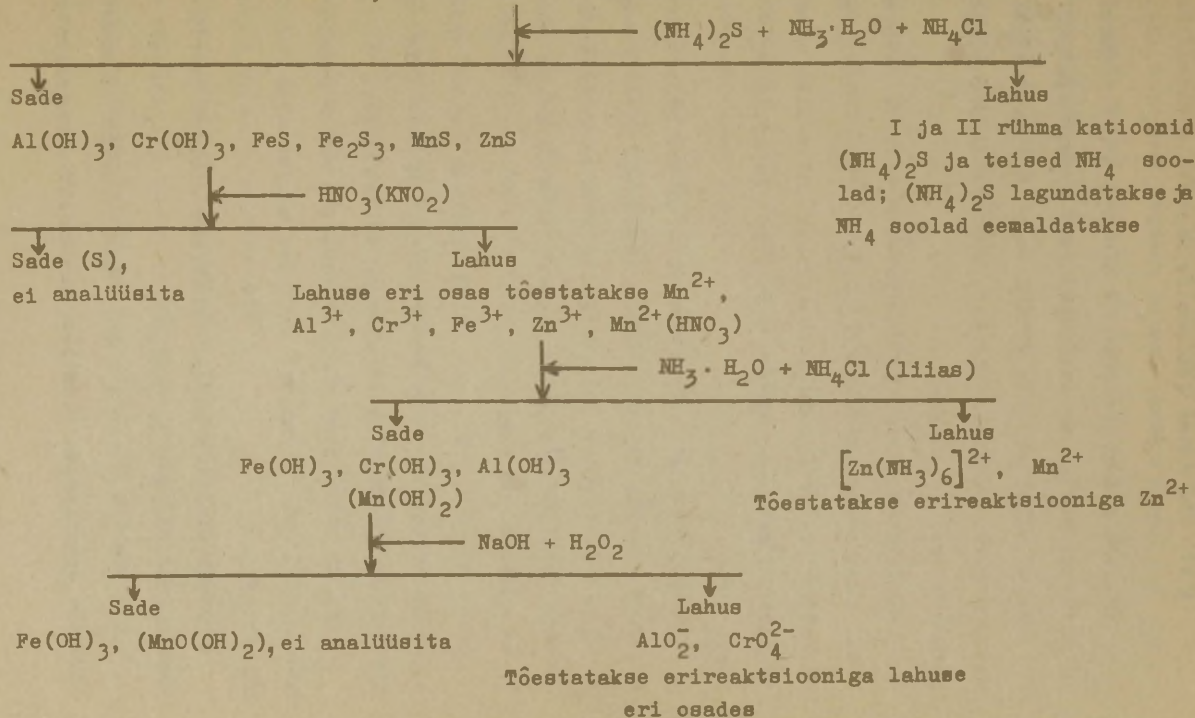
T a b e l 3 (järg).

1	2	3	4	5	6	7
$K_4[Fe(CN)_6]$	-	-	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, sinine	$K_2Fe[Fe(CN)_6]$, valge, õhu kões muutub siniseks	$Mn_2[Fe(CN)_6]$, valge	K_2Zn_3 . . $[Fe(CN)_6]_2$, valge
$K_3[Fe(CN)_6]$	-	-	-	$F_3[Fe(CN)_6]_2$, sinine	$Mn_3[Fe(CN)_6]_2$, pruun	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, pruunikas- kollane

I - III rühma katioonide süstemaatilise analüüsi skeem.

Alglahuse eri osades tõestatakse NH_4^+ , Fe^{2+} ja Fe^{3+} .

I, II ja III rühma katioonid.



§ 51. III rühma katioonide ühendid meditsiinis.

A l u m i i n i u m i ü h e n d i d . Lahustuvad alumiiniumi soolad on antiseptiliste omadustega.

Alumiiniumi soolad, viidud verre või naha alla, avaldavad tugevat toksilist toimet, paralüseerides tsentraalse närvisüsteemi ja südame.

Alumiiniumi ühendeid kasutatakse väliste ravivahenditena. Alumiiniummaarjast $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ kasutatakse limaskestade katarri puhul; alumiiniumi aluselise atsetaadi 8%-list lahust, nn. Burowi vedelikku kasutatakse vigastuste puhul.

Alumiiniumsulfaati kasutatakse ka vee puhastamiseks. $Al_2(SO_4)_3$ ja vähese hulga lubja lisamisel veele moodustub $Al(OH)_3$ kolloidlahus, mis koaguleerudes moodustab amorfse sademe. Settidest nõu põhja, haarab viimane kaasa vees hõljuvad osakesed ja bakterid.

K r o o m i ü h e n d i d . Kroomi leidub väikestes hulkades loomsetes ja taimsetes organismides. Inimorganismis leidub kroomi sisesekretoorsest näärmetest.

Kroomi lahustuvad ühendid kutsuvad esile naha, eriti liimanaha ärritusi. Organismi sattudes põhjustavad nad üldist mürgistust.

Kroomi ühendite lubatav kontsentratsioon tööstusettevõtete õhus on kuni $0,1 \mu g/dm^3$.

R a u a ü h e n d i d . Raud kuulub loomsete ja taimsete organismide koostisse peamiselt orgaaniliste ühen-

ditena. Raua hulk on väike, kuid tema esinemine igas rakus on vajalik. Suurimas koguses esineb rauda inimese ja kõrgemate loomade veres, kus ta on hemoglobiini koostisosaks. Täiskasvanud inimese keha sisaldab 3,1 - 5,2 g rauda, kusjuures veres on 2,4 - 2,7 g. Suhteliselt suurtes hulkades esineb rauda maksas, põrnas, südames, kopsus, luuüdīs ja peaaigus.

Hemoglobiini koostisse kuuluva raua peamiseks funktsiooniks on molekulaarse hapniku sidumine ja ülekanndmine kudedesse.

Raua ühendid ergutavad vereloomeelundite tegevust ja stimuleerivad kudede kasvu.

Raua puudus organismis kutsub esile raskeid tervisehäireid: aneemiat hemoglobiinisalduse langemise tõttu veres ja turseid.

Kahe- ja kolmevalentse raua ühendeid, samuti raua ühendeid valkainetega kasutatakse laialdaselt ravimitena.

T s i n g i ü h e n d i d . Tsinki leidub loomsetes ja taimsetes organismides vähesel hulgal. Inimese organismis leidub tsinki peamiselt maksas ja eesnäärmes. Tsingi suurenenud sisaldust on täheldatud pahaloomulistes kasvaja-tes.

Tsingi ühendid on mürgised.

Tsingipreparaate kasutatakse väliste ravivahenditena. Näiteks tsinkoksiid kuulub tsinksalvi koostisse. Üks hammatsemente on tsinkoksiidi ja tsinkkloriidi ühinemise produkt.

M a n g a a n i ü h e n d i d . Mangaani esineb väikestes hulkades loomsetes ja taimsetes organismides ning inimese organites ja kudedes. Kõige rohkem sisaldub teda toruluudes, maksas ja südames.

Mangaan aktiveerib rakkudes ja kudedes toimuvaid hapendumis-taandumisprotsesse. Ta avaldab mõju ka sellistele füsioloogilistele protsessidele nagu kasvamine, vereloome jt.

Mangaani ühendid on toksilised. Nad kutsuvad esile kroonilisi mürgistusi, mis avalduvad närvisüsteemi häiretes.

Kaaliumpermanganaati KMnO_4 kasutatakse meditsiinis desinfitseeriva vahendina.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a ü l e s a n d e d .

1. Selgitage, miks sadestuvad $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel alumiiniumi ja kroomi soolade lahustele nende metalli hüdroksiidid, mitte aga sulfiidid?
2. Miks sadestub leelismetallide karbonaatide lahuste toimel alumiiniumi soola lahusest $\text{Al}(\text{OH})_3$, mitte aga $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$?
3. Kas NH_4 soolade liig takistab $\text{Al}(\text{OH})_3$ sadenemist lahustuvate karbonaatide toimel alumiiniumi soola lahusele?
4. Milline reaktsioon lakmuse suhtes on soolade $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

ja AlCl_3 lahustel? Selgitage ja kirjutage vastavad võrrandid.

5. Milliste reaktsioonidega võib eristada Fe^{2+} -ioone Fe^{3+} -ioonidest?
6. Milliste oksüdeerijate toimet võib Fe^{2+} -ioone viia üle Fe^{3+} -ioonideks ja milliste redutseerijate abil võib Fe^{3+} -ioone redutseerida Fe^{2+} -ioonideks? Kirjutage vastavad võrrandid.
7. Miks III rühma katioonide sadestamine sulfiididena viiakse läbi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, mitte aga H_2S toimet?
8. Millised III rühma katioonid moodustavad NaOH -s, NH_4OH -s, HCl -s ja CH_3COOH -s lahustuvaid hüdroksiide ja sulfiide? Koostage tabel.
9. Koostage analüüsi kõik III rühma katioonidele, kui lahuses on ainult Al^{3+} -, Cr^{3+} - ja Zn^{2+} -katioonid.

XI p e a t ü k k .

KATIOONIDE IV RÜHM.

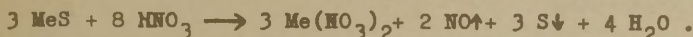
Cu^{2+} -vaskioonid,	Sn^{2+} , Sn^{4+} -tina(II)- ja
Hg^{2+} -elavhõbe(II)ioonid,	tina(IV)ioonid,
Bi^{3+} , Bi^{5+} -vismut(III)- ja	Sb^{3+} , Sb^{5+} -antimon(III)- ja
vismut(V)ioonid,	antimon(V)ioonid,
Pb^{2+} -plii-ioonid*,	As^{3+} , As^{5+} -arseen(III)- ja
	arseen(V)ioonid.

§ 52. IV rühma katioonide tähtsamad omadused.

IV rühma katioonide ühiseks iseloomulikuks tunnuseks on nende sulfiidide väga väike lahustuvus. See on nii väike, et vastavad sulfiidid ei lahustu ka tugevate hapete (HCl , H_2SO_4) lahjendatud lahuste toimel. Tina ja antimoni sulfiidid lahustuvad kontsentreeritud (üle 6 N) sool- ja väävelhappes. Teisi IV rühma katioonide sulfiide on võimalik lahustada tugevate hapete ja oksüdeerijate segude abil. Erandi moodustab lämmastikhape HNO_3 , millel endal on kül-

* Plii-ioonid kuuluvad ka V katioonide rühma. Seetõttu on nende tõestusreaktsioonid kirjeldatud XII peatükis, § 70.

lalt tugev oksüdeeriv toime, ja seetõttu on ta võimeline neid sulfiide (välja arvatud HgS) lahustama ka ilma oksüdeerijate lisamiseta:



Reaktsiooni käigus oksüdeeruvad sulfiidioonid elementse väävlini, lämmastikhape aga redutseerub lämmastik-(II)oksiidiks. See reaktsioon kulgeb kiiresti ainult kuumades lahustes.

IV rühma katioonide sulfiididest kõige väiksem lahustuvus on elavhõbe(II)sulfiidil. Seetõttu ei lahustu HgS isegi kuumas lämmastikhappes, mille oksüdeeriv toime osutub antud juhul ebapiisavaks. HgS lahustamiseks kasutatakse seetõttu tugevama oksüdeerimisvõimega keskkonda (näiteks kuningvett: 3 osa HNO_3 + 1 osa HCl). Vähelahustuvad on veel IV rühma katioonide fosfaadid ja pliisulfaat PbSO_4 .

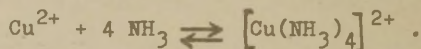
Kõik IV rühma katioonid on võimelised muutma oma oksüdatsiooniastet. Nendest Cu(II)- ja Hg(II)ioonid on võimelised redutseeruma oksüdatsiooniastmeni üks. Elavhõbeda oksüdatsiooniastme muutus on seejuures formaalne, kuna tekivad kaksikioonid Hg_2^{2+} . (Need kuuluvad V katioonide rühma.) Vask(I)ioonid on ebapüsivad ega oma kvalitatiivse analüüsi seisukohalt tähtsust. Bi-, Sb- ja As-ioonid võivad esineda oksüdatsiooniastmes kolm ja viis. Nendest esimene on püsivam kõigi kolme elemendi puhul. Tina esineb lahustes Sn(II) ja Sn(IV)-na. Õhuhapnikuga kokkupuute tingimustes on püsivaks Sn(IV). Plii võib esineda samuti Pb(II) ja Pb(IV) ühenditena, kuid plii(IV) ühendid on väga tugevad oksüdeerijad ja seetõttu ebapüsivad.

Kõik IV rühma katioonid, välja arvatud tinaioonid, on suhteliselt kergesti redutseeritavad elementse olekuni. Seda omadust kasutatakse Bi-, Sb- ja Hg-ioonide kvalitatiivsel tõestamisel.

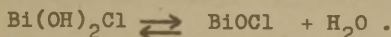
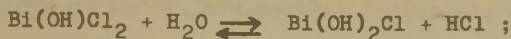
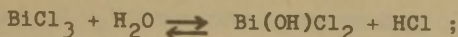
IV rühma katioonidele on üldiselt iseloomulik ka mitmesuguste kompleksühendite moodustamine. Kõik selle rühma katioonid moodustavad näiteks kompleksühendeid orgaaniliste tioühenditega ja ka halogeniidioonidega. Viimastest leiab laialdast kasutamist elavhõbeda jodiidkompleks (Nessleri reaktiiv).

Kvalitatiivses analüüsis on oluline ka antimoni, vismuti ja tina klorokomplekside $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{BiCl}_6]^-$ ja $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ suur püsivus, mis võimaldab vastavaid sulfiide (Sb_2S_5 , Bi_2S_5 ja SnS_2) lahustada kontsentreeritud soolhappe toimel ja selliselt neid arseenist eraldada. Viimase vastav klorokompleks on väiksema püsivusega ega võimalda As_2S_5 lahustamist HCl toimel.

Vaskioonide eraldamiseks vismutioonidest ja vase tõestamiseks kasutatakse intensiivse sinise värvusega ja vees lahustuva vask(II)ammiinkompleksi tekkereaktsiooni:

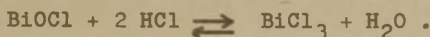


Kvalitatiivse analüüsi käigus tuleb alati arvestada ka asjaolu, et vismuti ja antimoni soolad on püsivad ainult tugevalt happelistes vesilahustes. Nõrgalt happelistes lahustes toimub nende soolade hüdroolüüs ja eralduvad valged oksiidsoolade sademed:



Analoogiliselt toimub ka SbCl_3 hüdroolüüs.

Kuna hüdroolüüsireaktsioon on pöörduv, võib kontsentreeritud happe lisamisega viia tekkinud sademe uuesti lahusesse:

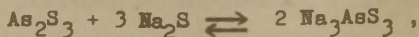
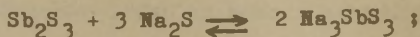


Vismut- ja antimonioonide kergelt hüdroolüüsuvust saab kasutada ka nende kvalitatiivseks tõestamiseks.

Kui vaadelda IV rühma katioonidele vastavate oksiidide omadusi, siis näeme, et CuO , HgO , Bi_2O_3 , SnO on aluselistel omadustega, SnO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_3 aga happelistel omadustega. Metallide oksiidide ja nendele vastavate sulfiidide vahel on olemas teatud keemiline sarnasus. Seetõttu on ka CuS , HgS , SnS ja Bi_2S_3 aluselistel omadustega, samal ajal kui SnS_2 , Sb_2S_3 , As_2S_3 on happelistel omadustega. Kui IV rühma katioonide sulfiidide segu töödelda tugevate alustega või selliste aluselistel ühenditega nagu Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, siis tekivad hapnikku sisaldavate hapete sooladele analoogilise ehitusega nn. tiosoolad ja Sb(III) , Sb(V) , As(III) , As(V) ja Sn(IV) sulfiidid lahustuvad. CuS , PbS ja Bi_2S_3 ei lahustu aluste toimel.

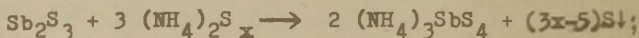
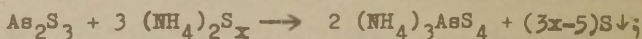
Tiosoolade moodustumisreaktsioone kasutatakse IV rühma katioonide jaotamisel kahte alarühma - vase ja arseeni alarühma. Rühmareaktiivina kasutatakse seejuures kas

Na_2S -lahust või ammooniumpolüsulfiidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lahust. Tuleb aga meeles pidada, et need reaktiivid on mõnevõrra erineva toimega. Kui Na_2S kasutamisel lahustuvad Sb_2S_3 , As_2S_3 ja osaliselt ka HgS :



siis tina(II)sulfiid SnS seejuures ei lahustu.*

Ammooniumpolüsulfiid $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ on aga ise oksüdeerija ning seetõttu viib ta kõik elemendid, nende hulgas ka tina, üle kõrgemasse oksüdatsiooniastmesse. Seetõttu lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ toimet ka tina(II)sulfiid koos arseeni ja antimoni sulfiididega. Samal ajal elavhõbe(II)sulfiid ei lahustu ja jääb sademesse koos vask- ja vismutsulfiididega. Ammooniumpolüsulfiidi ja metallsulfiidide vahelisi reaktsioone võib kirjeldada järgmiste võrrandite abil:

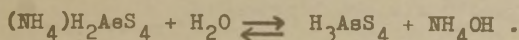
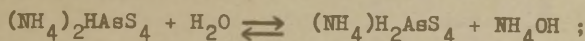
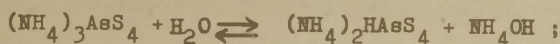


Ammooniumpolüsulfiidi halvaks omaduseks on see, et tema lahuste hapustamisel eraldub vaba väävel, mis raskendab arseeni alarühma sulfiidide sademete värvuse määramist.

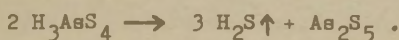
Ammooniumpolüsulfiidi toimet arseeni alarühma sulfiididele tekkinud tiosoolad sarnanevad oma ehituselt vastavatele hapnikku sisaldavatele sooladele $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbO}_4$,

* Sadestamisel vesiniksulfiidiga (redutseerija) sadeneb alati tina(II)sulfiid.

ja $(\text{NH}_4)_2\text{SnO}_3$. Kuna tiosooladele vastavad tihapped H_3AsS_4 , H_3SbS_4 ja H_2SnS_3 on nõrgad happed, siis on tiosoolad vees kergesti hüdroolüüsuvad:



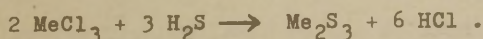
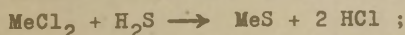
Hapete lisamine tiosoolade lahustele vähendab OH^- -ioonide kontsentratsiooni ja nihutab hüdroolüüsireaktsioonide tasakaalu paremale. Hüdroolüüsi lõpp-produktidena tekkivad vabad tihapped ei ole aga püsivad ning lagunevad vesiniksulfiidiks ja vastava elemendi sulfiidike:



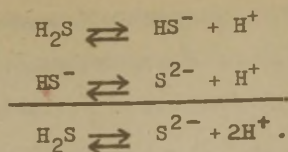
Seega on pärast arseeni alarühma sulfiidide lahustamist ja lahuse eraldamist vase alarühma sulfiidide sademest võimalik arseeni alarühma sulfiide uuesti sadestada lahuse hapustamisel.

§ 53. Rühmareaktiivi toime.

IV rühma katioonide eraldamiseks kasutatakse rühmareaktiivina vesiniksulfiidi 0,3 normaalses eoolhappelahuses:



Vesiniksulfiid käitub vesilahustes nõrga kahealuselise happena, s. t. ta dissotsieerub vesilahustes astmeliselt vesinikioonide tekkega:



Erinevatele dissotsiatsioonijärkudele vastavad järgmised dissotsiatsioonikonstandid:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-7}; \quad (1)$$

$$K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (2)$$

Üldine dissotsiatsioonikonstant avaldub seejuures järgmiselt:

$$K'_{\text{H}_2\text{S}} = K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-21}. \quad (3)$$

Toatemperatuuril (+ 20° C) on vesiniksulfiidi kontsentratsioon küllastatud vesilahustes võrdne ligikaudu 0,1 mooli/kuupdetsimeetris.

Võrrandist (3) saame teisendamisel avaldise

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}^-} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1 \cdot 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2}. \quad (4)$$

Võrrandist (4) on näha, et sulfiidioonide kontsentratsioon lahuses on pöördvõrdeline vesinikioonide kontsentratsiooni ruuduga, ehk logaritmilisel kujul:

$$\lg[S^{2-}] = 2 \text{ pH} - 22. \quad (5)$$

Metallsulfiidi sadestamiseks peab metallioonide ja sulfiidioonide kontsentratsioonide korrutis (stõhhiomeetri-listele koefitsientidele vastavates astmetes) ületama vastava metallsulfiidi lahustuvuskorrutise väärtuse. Mida väiksem on metallsulfiidi lahustuvuskorrutise arvuline väärtus, seda väiksemast sulfiidioonide kontsentratsioonist piisab lahustuvuskorrutise ületamiseks.

Kuna aga sulfiidioonide kontsentratsioon sõltub ülaltoodud viisil vesinikioonide kontsentratsioonist, siis mida väiksem on metallsulfiidi lahustuvuskorrutis, seda madalam pH väärtuse juures on metallsulfiidi sadestamine võimalik. Tabelis 4 on toodud III ja IV rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutiste arvulised väärtused.

T a b e l 4.

III ja IV rühma katioonide sulfiidide
lahustuvuskorrutised.

IV rühma katioonide sulfiidid	Lp	III rühma katioonide sulfiidid	Lp
HgS	$2 \cdot 10^{-52}$	MnS	$2 \cdot 10^{-10}$
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	ZnS	$2 \cdot 10^{-24}$
Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Sb_2S_3	$2 \cdot 10^{-93}$		
PbS	$2 \cdot 10^{-27}$		
As_2S_3	$4 \cdot 10^{-29}$		
SnS	$1 \cdot 10^{-25}$		

Kui on ligikaudu teada metallioonide kontsentratsioon lahuses, saame lahustuvuskorrutise kaudu arvutada ka selle

ületamiseks vajaliku sulfiidioonide kontsentratsiooni:

$$[S^{2-}] = \frac{L_{PCuS}}{[Cu^{2+}]}$$

või

$$[S^{2-}] = \frac{L_{PBi_2S_3}}{[Bi^{3+}]^2}.$$

IV rühma katioonide sulfiididest on kõige suurema lahustuvuskorrutisega tina(II)sulfiid.

Kui oletada, et $[Sn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ g.-iooni/dm³, siis SnS sademe tekkeks vajalik sulfiidioonide kontsentratsioon oleks:

$$[S^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-27}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ g.-iooni/dm}^3.$$

Kasutades võrrandit (5) ja teisendades seda, saame leida pH väärtuse, mis kindlustab vesiniksulfiidi küllastatud lahuses sademe tekkeks vajaliku sulfiidioonide kontsentratsiooni. Kuna

$$pH = \frac{\lg[S^{2-}] + 22}{2},$$

siis antud juhul on vajalikuks pH väärtuseks

$$pH = \frac{-21 + 22}{2} = 1/2 = 0,5.$$

Sellisel pH väärtusel sadenevad siis ka teiste IV rühma katioonide sulfiidid, kuna nende lahustuvuskorrutis on väiksem kui tina(II)sulfiidil. pH väärtuse 0,5 kindlustab ligikaudu 0,3 n HCl-lahus. Analooiliselt arvutades saaksi-

me, et ZnS sademe tekkeks on vajalik pH väärtus 1,0 jne.

Tabelist 4 on näha, et IV rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutised on väiksemad kui III rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutised. Seetõttu on III rühma katioonide sulfiidide sadestamiseks vaja suuremat sulfiidioonide kontsentratsiooni ja järelikult ka kõrgemat pH väärtust. IV rühma katioonide sadestamistingimustel nad selle tõttu ei sadene. Nagu näitasid ülaltoodud arvutused, kindlustabki soolhappe kontsentratsioon 0,3 mooli/dm³ sellise sulfiidioonide kontsentratsiooni, mis on piisav IV rühma katioonide sadestamiseks ja ebapiisav III ~~rühma~~ katioonide sadestamiseks.

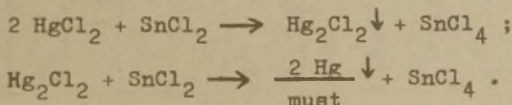
IV rühma katioonide sulfiidid on kõik värvilised:

PbS, CuS, HgS - mustad,
Bi₂S₃, SnS - pruunid,
Sb₂S₃, Sb₂S₅ - oranžid,
As₂S₃, As₂S₅, SnS₂ - kollased.

IV rühma katioonide sulfiidide käitumine mitmesuguste reaktiivide toimel on toodud tabelites 5 ja 5^a.

§ 54. Elavhõbe(II)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Tina(II)kloriid redutseerib elavhõbe(II)ioonid algul elavhõbe(I)ioonideks (tekib valge Hg₂Cl₂ sade), seejärel edasi elementse elavhõbedani (sade värvub tumedaks):



T a b e l 5 .

IV rühma Cu alarühma sulfiidide reaktsioonid.

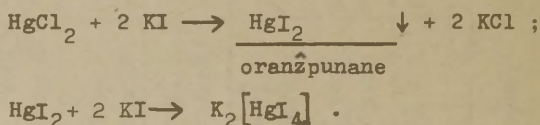
Sulfiid Reaktii *	HgS	CuS	PbS	Bi ₂ S ₃
NaOH KOH	Osaliselt lahustub $\text{HgS}_2^{2-} + \text{HgO} \downarrow$	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
Na ₂ S K ₂ S	Lahustub HgS_2^{2-}	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
(NH ₄) ₂ S	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
(NH ₄) ₂ S ₂	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
(NH ₄)CO ₃	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
NH ₃ + H ₂ O	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
Konts. HCl	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
Konts. HNO ₃	Ei lahustu	Lahustub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Lahustub $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Lahustub $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

IV rühma As alarühma sulfiidide reaktsioonid.

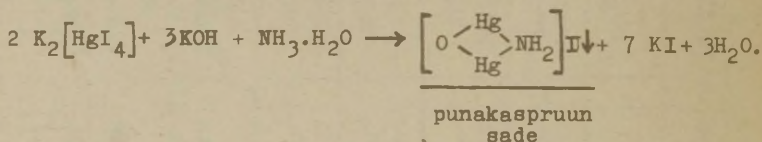
Sulfiid Reaktiiv	SnS	SnS ₂	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₅	As ₂ S ₃	As ₂ S ₅
NaOH KOH	Ei lahustu	Lahustub SnS_3^{2-} $\text{SnO}_2\text{S}_2^{2-}$	Lahustub SbS_3^{3-} $\text{SbO}_2\text{S}_3^{3-}$	Lahustub SbS_4^{3-} SbO_4^{3-}	Lahustub AsS_3^{3-} AsO_3^{3-}	Lahustub AsS_4^{3-} AsO_4^{3-}
Na ₂ S, K ₂ S K ₂ S	Ei lahustu	Lahustub SnS_3^{2-}	Lahustub SbS_3^{3-}	Lahustub SbS_4^{3-}	Lahustub AsS_3^{3-}	Lahustub AsS_4^{3-}
(NH ₄) ₂ S	Ei lahustu	Lahustub SnS_3^{2-}	Lahustub SbS_3^{3-}	Lahustub SbS_4^{3-}	Lahustub AsS_3^{3-}	Lahustub AsS_4^{3-}
(NH ₄) ₂ S ₂	Lahustub SnS_3^{2-}	Lahustub SnS_3^{2-}	Lahustub SbS_4^{3-}	Lahustub SbS_4^{3-}	Lahustub AsS_4^{3-}	Lahustub AsS_4^{3-}
(NH ₄) ₂ CO ₃	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Lahustub AsO_3^{3-} AsS_3^{3-}	Lahustub AsO_4^{3-} $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$
NH ₃ +H ₂ O	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Lahustub AsS_3^{3-} + AsO_3^{3-}	Lahustub AsS_4^{3-} + AsO_4^{3-}
Konts. HCl	Lahustub $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$	Lahustub $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$	Lahustub $\text{H}_3[\text{SbCl}_6]$	Lahustub $\text{H}[\text{SbCl}_6]$	Ei lahustu	Ei lahustu
Konts. HNO ₃	Lahustub H_2SnO_3	Lahustub H_2SnO_3	Lahustub H_3SbO_3	Lahustub H_3SbO_4	Lahustub H_3AsO_4	Lahustub H_3AsO_4

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval värskelt valmistatud SnCl_2 -lahust. Kiiresti tumeneva valge sademe teke viitab Hg^{2+} -ioonide olemasolule.

2. Kaaliumjodiid moodustab elavhõbe(II)ioonidega vähelahustuva oranžpunase HgI_2 sademe. Tekkinud sade lahustub KI liias:

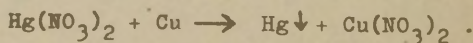


Kui saadud värvusetule lahusele lisada NaOH (KOH) ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, siis tekib punakaspruun sade:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval KI-lahust. Oranžpunase sademe tekkimine ja lahustumine näitab Hg^{2+} -ioonide olemasolu. Saadud lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 6 N NaOH-lahust ja 1 - 2 tilka 2 N ammoniaagi vesilahust. Punakaspruuni amorfse sademe teke kinnitab Hg^{2+} -ioonide olemasolu.

3. Metallne vask redutseerib happelistes lahustes elavhõbe(II)ioonid metallise elavhõbedani, mis moodustab metallise vase pinnal helelase vase amalgaami laigu:

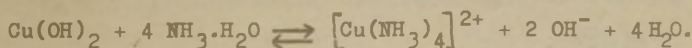
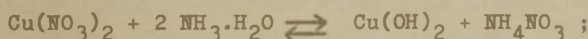


Reaktsiooni teostamine. Võetakse tükk vaskplekki, puhastatakse selle pind töötlemisel lahjendatud HNO_3 -ga ja hõõrutakse läikima. Seejärel kantakse 1 - 2 tilka uuritavat nõrgalt happelist lahust vaskplekile ja soojendatakse põleti kohal ettevaatlikult (tõmbe all!). Pärast soojendamist loputatakse vaskplekk üle ja hõõrutakse vati- või filterpaberi tükiga läikima. Hõbedaläikelise laigu teke vaskplekil näitab elavhõbeioonide olemasolu.

Märkus. Elavhõbe(II) ühendid on väga mürgised!

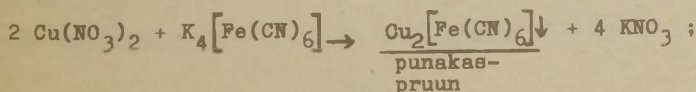
§ 55. Vaskioonide tõestusreaktsioonid.

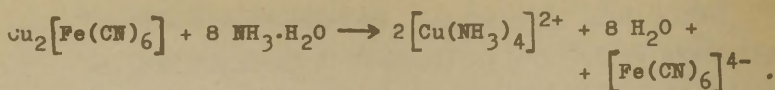
1. Ammoniaagi vesilahuse toimel sadeneb rohekassinine vask(II)hüdroksiid, mis reaktiivi liias lahustub, moodustades tumesinise kompleksi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse liias (5 - 10 tilka) 2 N ammoniaagi vesilahust. Rohekassinise sademe tekkimine ja uuestilahustumine ning lahuse värvumine siniseks näitab vaskioonide olemasolu.

2. Kollane veresool $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ moodustab vaskioonidega punakaspruuni kristalse sademe $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Tekkinud sade ei lahustu lahjendatud mineraalhapete toimel, kuid lahustub ammoniaagi vesilahuse toimel, andes sinise lahuse:



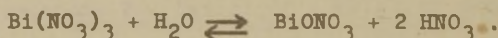
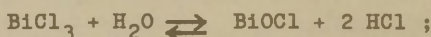


Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale nõrgalt happelisele või neutraalsele uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust. Punakaspruuni kristalse sademe teke näitab Cu^{2+} -ioonide olemasolu lahuses.

3. Vaskioonide oma värvus on nende küllalt kõrge kontsentratsiooni puhul vesilahustes sinine või sinakasroheline. Seetõttu viitab uuritava lahuse sinine või sinakasroheline värvus Cu^{2+} -ioonide olemasolule lahuses.

§ 56. Vismut(III)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Vee lisamine tugevalt happelistele lahustele kutsub esile vismut(III)ioonide hüdrolüüsi, mille tulemusena tekivad raskelt lahustuvad valged vismut(III) oksiidsoolade sademed:



Need võrrandid on tegelikult mitmeastmeliselt toimivate reaktsioonide summaarsed võrrandid.

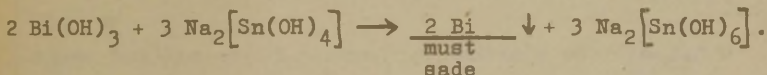
Kuna hüdrolüüsireaktsioonid on pöörduvad, siis lahustub vee lisamisel tekkinud valge vismut(III) oksiidsoolade sade uuesti kontsentreeritud mineraalhapete lisamisel.

Reaktsiooni teostamine. 1 - 2 tilgale tugevalt hap-

pelisele uuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval lahuse pideval loksutamisel 5 - 10 tilka destilleeritud vett. Valge opalestseeruva sademe teke, mis kontsentreeritud HNO_3 lisamisel kaob, näitab vismut(III)ioonide olemasolu.

Märkus. Hüdroülüsi tõttu moodustavad valgeid vähelahustuvaid oksiidsooli ka antimoni ühendid, kuid erinevalt antimoni oksiidkloriididest ei lahustu BiOCl viinhappe lisamisel.

2. Naatriumstannaat(II) (kaaliumstannaat(II)) - $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ ($\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$) - redutseerib tugevalt aluselistes lahustes vismut(III)ioonid metalse vismutini, mis eraldub musta sademena:

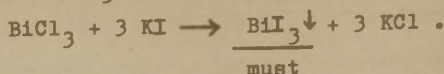


Reaktsiooni teostamine. Naatriumstannaat(II) lahuse valmistamiseks võetakse katseklaasi 4 - 5 tilka värskelt valmistatud SnCl_2 vesilahust ja lisatakse tilkhaaval 2 N NaOH-lahust, kuni esimeste tilkade lisamisel tekkinud valge sültjas sade uuesti lahustub. Seejuures tuleb hoiduda NaOH lisamisest üle vajaliku koguse ja soojendamisest. Saadud $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ -lahus peab olema läbipaistev ja värvusetu.

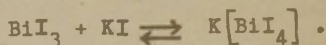
Saadud $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ -lahusele lisatakse 1 - 2 tilka uuritavat lahust. Musta sademe teke näitab vismut(III)ioonide olemasolu.

3. Kaaliumjodiid moodustab vismut(III)ioonidega musta

raskelt lahustuva BiI_3 sademe:



Kaaliumjodiidi liia toimele tekkinud must sade lahustub oranži kompleksiooni $[\text{BiI}_4]^-$ tekkimise tõttu:



Lahuse lahjendamisel veega nihkub reaktsiooni tasakaal vasakule ja tekib uuesti BiI_3 must sade.

Reaktsiooni teostamine. Filterpaberile kantakse uuritava lahuse tilk. Seejärel kantakse samasse kohta tilk KI -lahust. Laigu värvumine tumedaks näitab vismut(III)ioonide olemasolu. KI -lahuse edasisel lisamisel omandab laik oranži tooni.

Mõningad vase alarühma katioonide iseloomulikud reaktsioonid on toodud tabelis 6.

T a b e l 6.

Mõningad vase alarühma katioonide reaktsioonid.

Reaktiiv	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
H_2S , Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Bi_2S_3 , tumepruun, lahustub HNO_3 toimele	CuS , must, lahustub HNO_3 toimele	HgS , must, ei lahustu HNO_3 -s, lahustub kuningvees
NaOH , KOH	$\text{Bi}(\text{OH})_3$, valge, kuumutamisel tekib kollane $\text{Bi}(\text{O})\text{OH}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, rohekassinine, kuumutamisel muutub mustjaspruuniks CuO -ks	HgO , kollane

T a b e l 6 (järg).

Reaktiiv	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$, valge, kuumutamisel tekib kollane $\text{Bi}(\text{O})\text{OH}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, rohekassinine, lahustub reaktiivis liias sinise $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tekkega	NH_2HgCl , valge
Na_2CO_3	$\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$, lahustub HNO_3 toimel	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, sine, lahustub reaktiivis suures liias	$\text{Hg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, pruun
KI	BiI_3 , mustjaspruun, lahustub reaktiivis liias oranži $[\text{BiI}_4]^-$ tekkega	$\text{CuI} + \text{I}_2$, pruunikas	HgI_2 , punane, lahustub reaktiivis liias $[\text{HgI}_4]^{2-}$ tekkega
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, kollane	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, punakaspruun, lahustub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel	$\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, kollakas
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, kollakaspruun	$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, rohekaskollane	$\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, punakaspruun
Na_2SnO_2	Bi, must	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, rohekassinine	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$, valge, kiiresti tumenev

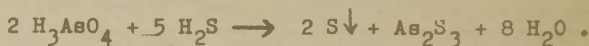
§ 57. Arseeni käitumine vesilahustes.

Nagu on näidatud §-s 51, võib arseen esineda lahustes nii kolme- kui viievalentses olekus. Leelisestes, neutraalsetes ja nõrgalt happelistes vesilahustes esinevad nii As(III) kui ka As(V) anioonidena: AsO_3^{3-} (arsenaat(III)ioonid) ja AsO_4^{3-} (arsenaat(V)ioonid). Vesilahuste tugevamal hapustamisel aga lähevad anioonid vormid üle katioonseteks. Katioon-
sesse vormi läheb kergemini üle arseen(III). 0,3 N sool-
happelahuses, mille juures toimub neljanda rühma katioonide
sadestamine rühmareaktiivi abil, esineb As(III) juba põhili-
selt katioonina As^{3+} , mille tõttu As_2S_3 sadestamine ei teki-
ta raskusi.

As(V) üleminek katioonssesse vormi toimub tunduvalt ras-
kemini. Selleks on vaja suurt mineraalhappe kontsentratsioo-
ni (6–12 N):



Seepärast 0,3 N soolhappelahuses esineb As(V) veel
ainult arsenaatioonidena ja vähelvelvesiniku toimetel As_2S_5 ei
sadene. Küll aga toimib H_2S As(V) suhtes redutseerijana ja
arseen sadeneb pikkaajaks As_2S_3 -na:

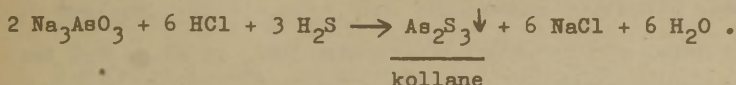


As(V) redutseerumise kiirendamiseks lisatakse enne H_2S
lähbijuhtimist lahusesse vähesel hulgal NH_4I . Sellisel juhul
sadeneb arseen kiirelt ja koos teiste IV rühma katioonidega.

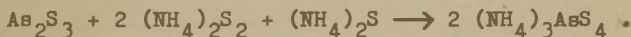
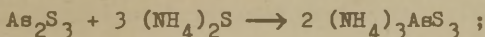
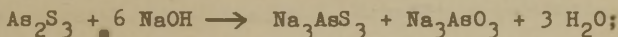
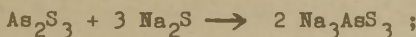
Kõik arseeni ühendid on väga mürgised!

§ 58. AsO_3^{3-} -ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Vesiniksulfiid moodustab AsO_3^{3-} -ioonidega happelistes lahustes kollase raskelt lahustuva As_2S_3 sademe:

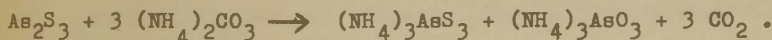


As_2S_3 sade lahustub Na_2S , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ toimel, moodustades lahustuvaid tiosooli:



Viimase reaktiivi toimel oksüdeerub As(III) As(V) -ks ja tekib ammooniumtiaoarsenaat(V).

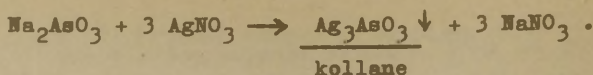
As_2S_3 lahustub ka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel:



As_2S_3 ei lahustu kontsentreeritud HCl toimel.

Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse katseklaasis võrdne hulk 2 N HCl ja külastatakse tõmbe all vesiniksulfiidiga. Kollase sademe teke, mis ei lahustu konts. HCl toimel ja lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel, näitab AsO_3^{3-} -ioonide olemasolu esialgses lahuses.

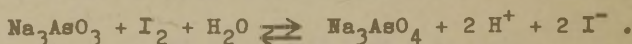
2. Hôbenitraat moodustab neutraalsetest või nõrgalt leelisestest lahustes AsO_3^{3-} -ioonidega kollase raskelt lahustuva hõbearsenaadi(III) sademe:



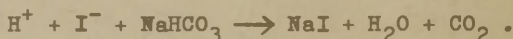
Sade lahustub lahjendatud HNO_3 ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel.

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse samasugune hulk AgNO_3 -lahust. Kollase sademe teke, mis lahustub lahjendatud HNO_3 ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel, näitab AsO_3^{3-} -ioonide olemasolu uuritavas lahuses.

3. Jood oksüdeerib AsO_3^{3-} -ioonid arsenaat(V)ioonideks:



Reaktsioon on pöörduv. Tasakaalu nihutamiseks paremale lisatakse NaHCO_3 , mis seob tekkivaid vesinikioone:

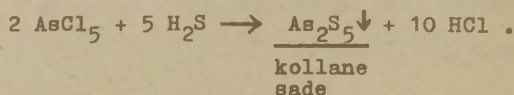
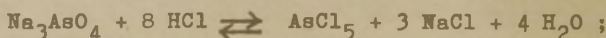


Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele lisatakse mõni kristall NaHCO_3 ja pärast nende lahustumist tilkhaaval joodilahust. Joodilahuse punakaspruuni värvuse kadumine viitab AsO_3^{3-} -ioonide olemasolule lahuses.

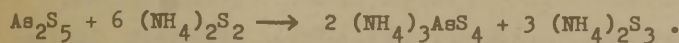
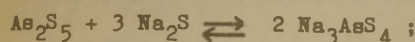
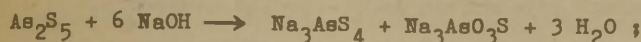
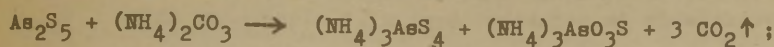
Märkus. Joodi värvust valastavad nendes tingimustes veel ka Sn(II) -ioonid ja H_2S ,

§ 59. AsO_3^{3-} -ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Vesiniksulfiid sadestab As_2S_5 ainult tugevalt happelistest lahustest (6 - 12):

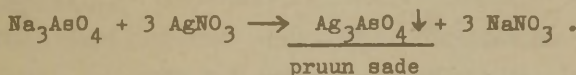


Tekkiv kollane sade lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel, samuti ka NaOH (KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ toimel:



Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne kogus kontsentreeritud HCl , soojendatakse ja küllastatakse tõmbe all vesiniksulfiidiga. Kollase $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel lahustuva sademe teke näitab As(V) olemasolu lahuses.

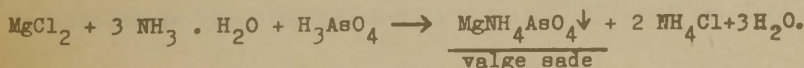
2. Hõbenitraat moodustab AsO_4^{3-} -ioonidega pruuni raskelt lahustuva Ag_3AsO_4 sademe, mis lahustub lahjendatud HNO_3 ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse mõni tilk AgNO_3 -lahust. Pruuni sademe tekkimine viitab AsO_4^{3-} -ioonide olemasolule lahuses.

Märkus. Uuritav lahus peab olema neutraalne või nõrgalt aluseline. Tugevalt aluselises lahuses võib reaktiivlahuneda tumepruuni Ag_2O teke.

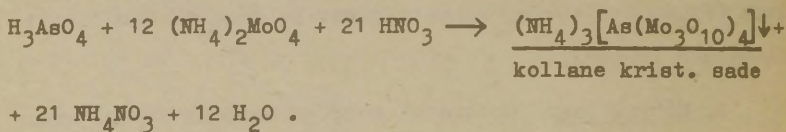
3. Magnesiaalsegu ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$) moodustab AsO_4^{3-} -ioonidega valge kristalse $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ sademe:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale ligikaudu neutraalsele uuritavale lahusele lisatakse võrdses ruumalas magnesiaalsegu ja segatakse hoolikalt klaaspulga abil. Valge kristalse sademe teke näitab AsO_4^{3-} -ioonide olemasolu.

Märkus. Samasuguse sademe moodustavad magnesiaalsegu-
ga ka ortofosfaatioonid.

4. Ammoonium-molübdaat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ moodustab lämmastikhappelises keskkonnas AsO_4^{3-} -ioonidega kollase kristalse heteropolühapete hulka kuuluva molübdatoarseen(V)happe ammooniumi soola sademe:



Sade lahustub NaOH ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel, kuid ei lahustu HNO_3 toimel.

Reaktsiooni teostamine. 3 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 5 - 6 tilka 2 N HNO_3 -, 10 - 15 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -lahust ja mõni kristall NH_4NO_3 . Seejärel kuumutatakse segu keemiseni. Kollase kristalse sademe teke näitab AsO_4^{3-} -ioonide olemasolu.

Märkus. Ortofosfaatioonid moodustavad ammooniummolübdaadiga samasuguse sademe.

§ 60. Antimonioonide käitumine vesilahustes.

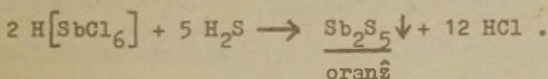
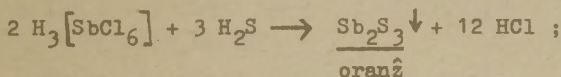
Antimon võib lahustes esineda oksüdatsiooniastmetes III ja V. Antimon(V) ühendid vesilahustes katioone ei moodusta.

Happelistes lahustes on Sb(V) ühendid tugevad oksüdeerijad. Neutraalsetes ja leelises lahustes esineb Sb(V) meta- ja ortoantimaatioonidena SbO_3^- ja SbO_4^{3-} . Tugevalt soolhappelistes lahustes esineb antimon(V)klorokompleksi $[\text{SbCl}_6]^-$ koostises.

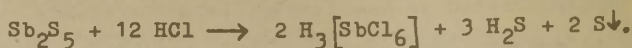
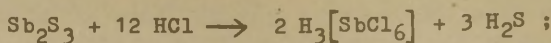
Antimon(III) moodustab tugevalt happelistes lahustes katioone Sb^{3+} , mis happe kontsentratsiooni vähenedes lähevad üle antimonoksiidioonideks SbO^+ . Tugevalt soolhappelistes lahustes esineb antimon(III)klorokompleksi $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ koostises. Leelises lahustes esineb Sb(III) antimonis-happe anioonidena SbO_2^- .

§ 61. Antimon(III) ja antimon(V)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Vesiniksulfiid moodustab happelistes lahustes oranži vähelahustuva sulfiidi Sb_2S_3 või Sb_2S_5 :



Nii nagu arseensulfiidid, nii lahustuvad ka antimonsulfiidid NaOH (KOH), Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ toimel. Erinevalt arseensulfiididest ei lahustu antimonsulfiidid $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel märgatavalt. Teine erinevus arseeni vastavatest sulfiididest seisneb selles, et antimonsulfiidid lahustuvad hästi kontsentreeritud HCl toimel:

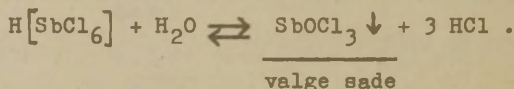
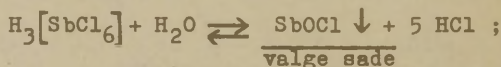


Seejuures kaasneb antimon(V)sulfiidi lahustumisega antimoni redutseerimine kuni Sb(III)-ni reaktsioonil eralduva H_2S toimel.

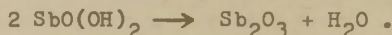
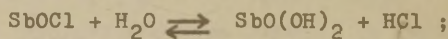
Lämmastikhappe toimel lähevad antimonsulfiidid üle valgeks mittelahustuvaks orto- või metaantimonhappeks H_3SbO_3 või HSbO_3 .

Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 2 N HCl ja lahus küllastatakse tõmbe all vesiniksulfiidiga. Oranži sademe teke näitab antimoni olemasolu lahuses.

2. Vee lisamine tugevalt soolhappelistele lahustele kutsub esile antimoni soolade hüdrolüüsi. Hüdrolüüsi produktina sadeneb valge opalestseeruv antimonoksiidkloriid:

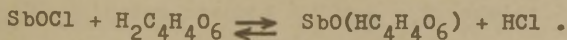


Väga suurel lahjendamisel läheb hüdrolüüs kaugemale ja tekib antimon(III)oksiid:



Hüdrolüüsi soodustab soojendamine. Reaktsiooni pöördvuse tõttu saab oksiidkloriidide sadet uuesti lahustada kontsentreeritud HCl lisamisega.

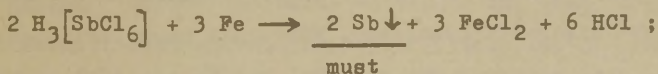
Antimon(III)oksiidkloriid lahustub ka viinhappe toimetel, kuna antimon(III) moodustab viinhappega püsiva sisekompleksiühendi:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 5 tilgale tugevalt soolhappelisele uuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval destilleeritud vett ja soojendatakse. Valge opalestseeruva sademe teke viitab antimoni olemasolule lahuses.

Märkus. Happeliste lahuste lahjendamisel võib antimonoksiidkloriidi kõrval sadeneda ka vismutoksiidkloriid (vt. § 55), kuid erinevalt antimonoksiidkloriidist ei lahustu BiOCl viinhappe toimetel.

3. Metalsed Fe, Zn, Mg, Al ja Sn redutseerivad soolhappelistes lahustes antimon(III)- ja antimon(V)ioonid elementse antimonini, mis eraldub musta kihina redutseeriva metalli pinnal;

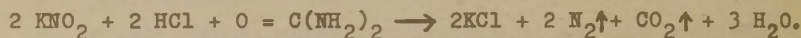


Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 6 N HCl ja mõni tükike peenendatud raudtraati ning soojendatakse veevannil. Kui mõne minuti pärast raudtraadi tükid kattuvad musta kihiga, mis lahuse loksutamisel traadist eraldub mustade räitsakatena, näitab see antimoni olemasolu lahuses.

4. Rodamiin B moodustab soolhappelistes lahustes antimon(V)-ga lilla värvusega komplekssoola, mis on raskesti

lahustuv. Kuna antimon(III) sellist komplekssoola ei moodusta, tuleb antimon enne oksüdeerida Sb(V)-ks.

Reaktsiooni teostamine. 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka kontsentreeritud HCl- ja 1 - 2 tilka KNO₂-lahust antimoni oksüdeerimiseks. KNO₂ ülehulk lagundatakse mõne tilga 25%-lise karbamiidilahuse abil:



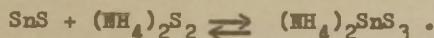
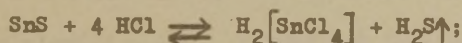
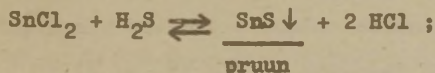
Mõne minuti möödumisel lisatakse 3 - 4 tilka 0,1%-list rodamiin B lahust. Lilla värvuse või sademe tekkimine näitab antimoni olemasolu lahuses. Sn(IV) juuresolek ei sega Sb(V) tõestamist selle reaktsiooni abil.

§ 62. Tinaioonide käitumine vesilahustes.

Nagu eespool öeldud, võib tina esineda vesilahustes oksüdatsiooniastmetes kaks ja neli. Tina(II) on tugev reduktsiooniaine ja juba õhuhapniku toimel lähevad Sn(II)ioonid lahustes aeglaselt üle Sn(IV)ioonideks. Mõõdukalt happelistes lahustes (pH 1 - 1,5) esinevad nii tina(II) kui ka tina(IV) lihtsaate hüdrateeritud ioonidena Sn²⁺ ja Sn⁴⁺. Tugevalt soolhappelistes lahustes esinevad nii tina(II) kui ka tina(IV) klorokomplekside H₂[SnCl₄] ja H₂[SnCl₆] kujul. Tugevalt leelisest lahustes moodustab tina(II) stannitioone SnO₂²⁻, tina(IV) aga heksahüdroksostannatioone [Sn(OH)₆]²⁻.

§ 63. Tina(II)ioonide tõestusreaktsioonid.

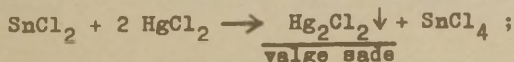
1. Vesiniksulfiid sadestab soolhappelitest lahustest ($C_{\text{HCl}} = 0,3 \text{ N}$) tumepruuni tina(II)sulfiidi. Tekkinud sade lahustub konts. HCl toimel ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ toimel, kuid ei lahustu leeliste, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ning leelismetallide sulfiidide toimel:

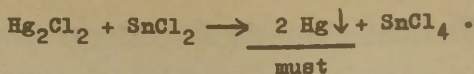


Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N HCl ja seejärel küllastatakse katseklaasis olev lahus tõmbe all vesiniksulfiidiga. Pruuni sademe tekkimine näitab tina(II)ioonide olemasolu lahuses.

Märkus. Sademe puudumine võib olla tingitud happe liiga kõrgeest kontsentratsioonist. Sellisel juhul lahjendatakse lahust võrdse ruumala veega ja küllastatakse uuesti H_2S -iga.

2. Elavhõbe(II)kloriid (sublimaat) redutseerub tina(II)ioonide toimel algul elavhõbe(I)kloriidiks (kalomel), mis eraldub valge sademena. Edasi redutseerub elavhõbe(I)-kloriid tina(II)ioonide toimel elementse elavhõbedani ja valge sade muutub järkjärgult tumedamaks:



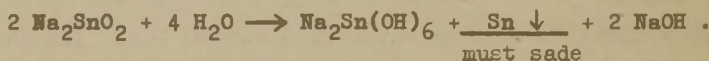


Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka HgCl_2 -lahust. Valge, järk-järgult tumeneva sademe tekkimine näitab Sn(II) ioonide olemasolu lahuses.

3. Vismut(III)ioonid redutseeruvad leelisestes lahustes stannitioonide toimel elementse vismutini, mis sadeneb musta amorfse sademena (vt. § 55, p. 2).

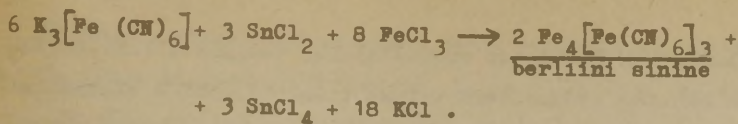
Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele lisatakse samasugune hulk 6 N NaOH -lahust. Seejärel lisatakse 1 - 2 tilka $\text{Bi(NO}_3)_3$ -lahust. Musta sademe tekkimine näitab tina(II)ioonide olemasolu lahuses.

Märkus. Kui tina(II)ioonide kontsentratsioon lahuses on küllalt kõrge ja NaOH on lisatud tugevas ülehulgas, võib must sade tekkida ka enne $\text{Bi(NO}_3)_3$ -lahuse lisamist reaktsiooni järgi:



Musta sademe tekkimine juba uuritava lahuse tugeval leelstatamisel näitab seega samuti tina(II)ioonide olemasolu lahuses.

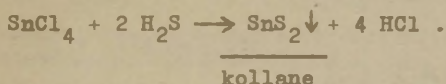
4. Kaaliumheksatsüaanoferraat(III) (punane veresool)
 $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ redutseerub tina(II)ioonide toimel kaaliumheksatsüaanoferraat(II)-ks (kollane veresool). Viimane moodustab Fe^{3+} -ioonidega sinise raskelt lahustuva nn. berliini sinise:



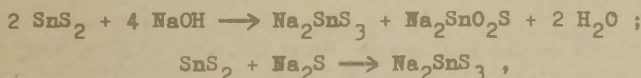
Reaktsiooni teostamine. 1 - 2 tilgale FeCl_3 -lahusele katseklaasis lisatakse 1 - 2 tilka $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust ja 1 tilk uuritavat lahust. Sinise sademe või värvuse tekimine näitab tina(II)ioonide olemasolu.

§ 64. Tina(IV)ioonide tõestusreaktsioonid.

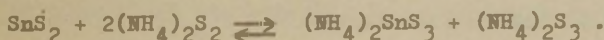
1. Vesiniksulfiid sadestab mõõdukalt happelistest lahustest ($C_{\text{HCl}} = 0,3 \text{ N}$) kollase raskelt lahustuva tina(IV)sulfiidi:



Tekkinud kollane sade lahustub leelistes, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja leelismetallide sulfiidide toimel:



samuti ka ammooniumpolüsulfiidi toimel:

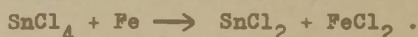


Erinevalt arseensulfiididest ei lahustu SnS_2 praktiliselt üldse $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel, kuid lahustub konta HCl toimel.

Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N HCl , seejärel soojendatakse

se lahust ja see lahust küllastatakse vesiniksulfiidiga. Kolase amorfse sademe teke viitab tina(IV)ioonide olemasolule lahuses. Selle lõplikuks kindlakstegemiseks tuleb saadud sademega teostada kontrollkatsed $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ga ja NaOH-ga. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel ei tohi sade lahustuda, NaOH toimel peab aga lahustuma.

2. Tina(IV)ioonide redutseerimine tina(II)ioonideks toimub happelistes lahustes metalse rauda toimel:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne kogus 2 N HCl ja mõni tükk raudraati ning soojendatakse.

Tina(II)ioonide tõestamine saadud lahuses toimub nii, nagu kirjeldatud § -s 63.

Arseeni alarühma katioonide olulisemad reaktsioonid on toodud tabelis 7.

§ 65. IV rühma katioonide segu analüüs (III skeem).

1. IV rühma katioonide sadestamine vesiniksulfiidi abil. Uuritav lahust neutraliseeritakse 2 N NH_3 vesilahuse abil kuni lahuse pH väärtuseni 5 - 7. Seejuures tekkida võivale sademele ei pöörata tähelepanu. Pärast lahuse neutraliseerimist lisatakse võrdne ruumala 0,6 N HCl. As(V) redutseerimise kiirendamiseks lisatakse mõni kristallike NH_4I ja lahust soojendatakse veevannil. Kuum lahust küllastatakse tõmbe all Kippi aparaadist saadava vesiniksulfiidiga.

Märkus. Lahuse küllastamisel vesiniksulfiidiga tuleb hoiduda liiga kiirest H_2S voolust. Liiga kiire H_2S voolu puhul ei jõua see neelduda lahuses ja hajub laboratooriumi õhus, tekitades mürgistusohu.

H_2S on tugevalt mürgine gaas!

Pärast vesiniksulfiidiga küllastamist lahjendatakse lahust destilleeritud veega, jahutatakse ja küllastatakse uuesti vesiniksulfiidiga. Sade tsentrifuugitakse ja kontrolliakse sadestamise täielikkust, lisades vesiniksulfiidiga küllastatud vett. Sademes võivad olla CuS , HgS , PbS , Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , As_2S_3 . Tekkinud sademe värvus võimaldab teha täpsemaid oletusi selle kohta, millised sulfiidid on sademes.

Tsentrifugaati jäävad I, II ja III rühma katioonid.

2. Tsentrifugaadi ettevalmistamine III ja II rühma katioonide määramiseks. Kohe pärast tsentrifugaadi eraldamist IV rühma katioonide sulfiididest on vaja tsentrifugaadist eemaldada vesiniksulfiid. Vastasel juhul oksüdeerub vesiniksulfiid õhuhapniku toimele aeglaselt kuni väävelhappeni. Väävelhape aga sadestab II rühma katioonid raskelt lahustuvate sulfaatidena.

Vesiniksulfiid eemaldatakse tsentrifugaadi keetmise teel portselantiiglis. H_2S eemaldamise täielikkust näitab see, kui keeva lahuse aurudesse viidud $(CH_3COO)_2Pb$ -ga immutatud paber enam ei tumene.

Pärast seda on tsentrifugaat valmis edasiseks analüüsiks (II skeem, p. 2).

3. Vase alarühma katioonide eraldamine arseeni alarüh-

Arseeni alarühma katioonide reaktsioonid.

T a b e l 7.

Reaktiiv \ Ioon	As(III)	As(V)	Sb(III)	Sb(V)	Sn(II)	Sn(IV)
1	2	3	4	5	6	7
H_2S (pH=0,5) või $Na_2S_2O_3$ (pH < 7)	Kollane sade As_2S_3	Kollane sade $As_2S_3 + S$	Oranž sade Sb_2S_3	Oranž sade $Sb_2S_3 + S$	Pruun sade SnS	Kollane SnS_2 , SnS sade, pruun
$(NH_4)_2S$ liias	Lahuses AsS_3^{3-}	Lahuses AsS_4^{3-}	Lahuses SbS_3^{3-}	Lahuses Sb_4^{3-}	SnS pruun sade	Lahuses SnS_2^{2-}
Konts. HNO_3	Lahuses As(V)	Lahuses As(V)	$HSbO_3$ valge sade	$HSbO_3$ valge sade	H_2SnO_3 valge sade	H_2SnO_3 valge sade
NaOH liias	Lahuses AsO_3^{3-}	Lahuses AsO_4^{3-}	Lahuses $NaSbO_2$	Lahuses Na_3SbO_4	Lahuses Na_2SnO_2	$Sn(OH)_4$ valge sade
$NH_3 \cdot H_2O$	Lahuses AsO_3^{3-}	Lahuses AsO_4^{3-}	$Sb(OH)_3$ valge sade	$SbO(OH)_3$ valge sade	$Sn(OH)_2$ valge sade	$Sn(OH)_4$ valge sade

Tabel 7 (järg).

1	2	3	4	5	6	7
KI	HCl lahuses kollane AsI_3 sade	I_2	H_2SO_4 lahuses punane $\text{SbI}_3 \downarrow$	I_2	H_2SO_4 lahuses kollane $\text{SnI}_2 \downarrow$	I_2
AgNO_3	$\text{Ag}_3\text{AsO}_3 \downarrow$, kollane	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \downarrow$, pruun	$\text{Ag}_3\text{SbO}_3 \downarrow$, valge	$\text{Ag}_3\text{SbO}_4 \downarrow$, valge	-	-
$\text{MgCl}_2 +$ $\text{NH}_4\text{Cl} +$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \downarrow$, valge krist.	$\text{Sb}(\text{OH})_3 \downarrow$, valge amorfne	$\text{SbO}(\text{OH})_3 \downarrow$, valge amorfne	$\text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow$, valge sültjas	$\text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow$, valge sültjas
$(\text{NH}_4)\text{MoO}_4 +$ HNO_3	-	$(\text{NH}_4)_2[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ kollane krist. sade	$\text{HSbO}_2 \downarrow$, valge	$\text{H}_3\text{SbO}_4 \downarrow$, valge	$\text{H}_2\text{SnO}_3 \downarrow$, valge	$\text{H}_2\text{SnO}_3 \downarrow$, valge
Lahjenda- mine veega	-	-	$\text{SbOCl} \downarrow$, valge	$\text{SbOCl}_3 \downarrow$, valge	-	-

ma katioonidest. Punktis 1 toodud metoodika järgi saadud ja pestud sulfiidide sademele lisatakse, olenevalt sademe kogusest, 0,5-1 cm³ (NH₄)₂S-lahust, segatakse hoolikalt ja soojendatakse veevannil 4 - 5 min. Seejuures ei ole lahuse temperatuuri soovitatav tõsta üle 40 - 50° C, kuna kõrgemal temperatuuril võivad osaliselt lahustuda ka CuS ja HgS. Pärast kuumutamist tsentrifuugitakse lahus ja tsentrifugaat eraldatakse teise katseklaasi. Sadet töödeldakse veel 2 korda eespool kirjeldatud viisil (NH₄)₂S_x-lahusega ja tsentrifugaadid ühendatakse esimese tsentrifugaadiga. Saadud ühendatud tsentrifugaat sisaldab arseeni alarühma elementide tiosooli (NH₄)₃AsS₄, (NH₄)₃SbS₄ ja (NH₄)₂SnS₃. Lahustumatuks jäänud sademes võivad olla HgS, CuS, PbS, Bi₂S₃.

4. Arseeni alarühma elementide tiosoolade lagundamine. Punkti 3 järgi saadud ühendatud tsentrifugaadile lisatakse 5 N CH₃COOH-lahust (tõmbe all!), kuni lahus muutub happeliseks (kontroll indikaatorpaberi abil!). Etaanhappe lisamise ajal tuleb lahust hoolikalt segada. Pärast etaanhappe lisamist tsentrifuugitakse katseklaasis olev segu. Tsentrifugaat visatakse ära ja sadet pestakse lahjendatud NH₄Cl-lahusega. Erilist tähelepanu tuleb seejuures pöörata saadud sademe värvusele, kuna see võimaldab teha järeldusi sademe koostise kohta. Juhul kui saadud sade on peaaegu valge, näitab see arseeni alarühma ioonide puudumist uuritavas lahuses ja sadet edasi ei uurita.

5. Arseeni eraldamine. Punkt 4 järgi saadud sadet töö-

deldakse konts. HCl-iga (6 - 15 tilka, olenevalt sademe hulgast), segatakse hoolikalt ja soojendatakse veevannil. Seejärel tsentrifuugitakse segu ja tsentrifugaat eraldatakse sademest. Töötlemist kontsentreeritud HCl-iga korraldatakse ja saadud tsentrifugaat ühendatakse esimese tsentrifugaadiga. Ühendatud tsentrifugaadis võivad olla $H_3[SbCl_6]$ ja $H_2[SnCl_4]$, sademes aga As_2S_5 ja elementne väävel. Sademe peaaegu valge värvus näitab arseeni puudumist sademes ja sellisel juhul ei ole vaja teostada punktis 6 kirjeldatud operatsioone.

6. Arseeni määramine. Punkti 5 järgi saadud sadet pestakse kaks korda NH_4Cl lahjendatud lahusega. Seejärel lisatakse sademele 5 - 15 tilka (olenevalt sademe hulgast) $(NH_4)_2CO_3$ -lahust, segatakse ja soojendatakse. Segu tsentrifuugitakse, tsentrifugaat eraldatakse teise katseklaasi ja töötlemist $(NH_4)_2CO_3$ abil korratakse. Sade (elementne väävel) visatakse ära ja ühendatud tsentrifugaagile lisatakse algul tilkhaaval 2 N HCl kuni lahuse kihiseamise lakkamiseni ning pärast seda lahusega võrdne ruumala kontsentreeritud HCl. Saadud lahus küllastatakse H_2S -iga. Kollase As_2S_5 sademe või hägu teke näitab arseeni olemasolu lahuses.

7. Antimoni määramine. Punkti 5 järgi saadud tsentrifugaati keedetakse H_2S eemaldamiseks. Seejärel lisatakse mõned tükikesed raudtraati ning lahust soojendatakse 4-5 minuti vältel veevannil. Antimon eraldub elementsel kujul musta kihina traaditükikestel. Lahuse energilisel lok-

utamisel eraldub elementne Sb traadi pinnalt mustade räitsakatena, mis näitab Sb olemasolu lahuses.

Samaaegselt redutseeruvad ka tina(IV)ioonid tina(II)-ioonideks.

8. Tina määramine. Punkti 7 järgi saadud lahus eraldatakse traaditükikestest ja elementse Sb räitsakatest. Siis lisatakse lahusele 1 - 2 tilka HgCl_2 -lahust ning segatakse. Valge, järk-järgult tumeneva sademe teke näitab tinaioonide olemasolu uuritavas lahuses.

9. Elavhõbeda eraldamine teistest vase alarühma elementidest. Punktis 3 saadud sademele lisatakse 5 - 15 tilka (olenevalt sademe hulgast) kontsentreeritud HNO_3 -lahust ja soojendatakse veevannil 1 - 2 min. vältel. Tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaat eraldatakse teise katseklaasi. Sadet pestakse veega. Pesuvesi ühendatakse tsentrifugaadiga. Tsentrifugaadis võivad olla Cu^{2+} -, Pb^{2+} - ja Bi(III)ioonid, sademes aga HgS ja elementne väkvel. Sademe kollakasvalge värvus näitab Hg(II)ioonide puudumist uuritavas lahuses ja sellisel juhul ei ole vaja teostada punktis 10 kirjeldatud määramist.

10. Elavhõbeda määramine. Punkti 9 järgi saadud tumedat sadet töödeldakse kuningveega. Saadud lahus aurutatakse portselantiiglis peaaegu kuivaks (tõmbe all!), jahutatakse ja lahjendatakse 5 - 10 tilga veega. 1 tilk saadud lahust paigutatakse enne hoolikalt puhastatud vaskmündi pinnale ja jäetakse sinna mõneks minutiks. Seejärel uhutakse tilk destilleeritud veega ja vaskmündi pinda hõõrutakse kergelt fil-

terpaberi tükikestega. Heledalt läikiva vaskamalgaami lai-
gu teke näitab elavhõbeda olemasolu uuritavas lahuses.

11. Plii eraldamine. Punkti 9 järgi saadud tsentri-
fugaat viiakse üle portselantliglisse, lisatakse 3 - 5 til-
ka kontsentreeritud H_2SO_4 ja lahust aurutatakse asbestvõr-
gul (tõmbe all!) kuni valgete tihedate väävelhappe aurude
ilmumiseni. Seejärel jahutatakse tiigel, tiigli sisu kan-
takse 2 N H_2SO_4 abil üle tsentrifuugiklaasi ning tsentri-
fuugitakse. Sademes on valge $PbSO_4$, lahuses Cu^{2+} - ja Bi^{3+} -
ioonid.

12. Plii määramine. Teostatakse ainult siis, kui plii
määramine V rühma kationide segu analüüsi käigus andis ne-
gatiivse tulemuse.

Plii määramiseks lahustatakse punktis 11 saadud valge
sade 30%-lise CH_3COONH_4 -lahuse abil. Saadud lahuses määra-
takse plii kaaliumjodiidilahuse abil, nagu on kirjeldatud
§-s 70, p. 2.

13. Vase määramine ja vismuti eraldamine. Punkti 11
järgi saadud tsentrifugaadile lisatakse tilkhaaval 2 N NH_3 -
lahust (ettevaatust, pritsimisohu!) leelise reaktsioonini ja
seejärel 2 tilka kontsentreeritud NH_3 -lahust. Tsentrifugi-
takse. Sademes võib olla $Bi(OH)_3$ ja $(BiO)_2SO_4$, tsentrifuga-
dis $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Tsentrifugaadi sinine värvus näitab vase
olemasolu lahuses. Kui sinine värvus ei ole märgatav, siis
võetakse osa tsentrifugaati teise katseklaasi, lisatakse 2 N
 CH_3COOH kuni happelise reaktsioonini (kontroll indikaatorpa-
beri abil) ja saadud lahusele lisatakse 2 - 3 tilka

$K_4[Fe(CH)_6]$ -lahust. Punakaspruuni kristalse sademe teke näitab vase olemasolu.

14. Vismuti määramine. Punkti 13 järgi saadud sadet pestakse kaks korda kuuma veega. Seejärel lisatakse sademele värskelt valmistatud naatriumstannitilahust (vt. § 56, p. 2). Sademe tumenemine näitab vismuti olemasolu.

§ 66. IV rühma katioonide ühendid meditsiinis.

Vask esineb alati väikestes kogustes nii taimedes kui ka loomsetes organismides. Ka peaaegu kõigis inimese elundites ja kudedes leidub vaske, kõige rohkem maksas. Üldine vasekogus inimese organismis ulatub 100 - 150 milligrammini. Ööpäevas vajab inimorganism vaske ligikaudu 2 mg. Selle koguse saab organism toidu ja joogiveega.

Vask võtab inimorganismis osa väga mitmesugustest protsessidest. Väikesed vasekogused soodustavad pigmentatsiooni, kasvu, vereloomet jne.

Vass puundujärgi korral organismis väheneb hemoglobiini moodustumine ja tekivad aneemia nähud.

Suurtes kogustes organismi sattunud, avaldavad vase ühendid tugevat toksilist toimet. Nii näiteks kutsuvad vask-(II) sulfaadi (cuprum sulfuricum) doosid üle 1 - 2 g esile raske mürgituse. Siiski leiab see ühend ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$) kasutamist trahhoomi ravil ja tema 2%-lisi lahuseid kasutatakse vastumürgina valge fosfori mürgistuste korral.

Vismutit on vähestes hulkades leitud inimese seljaaju vedelikus, peaaigus, mõnedes sisesekretsiooninäärmetes, mak-

sas ja mujal. Kuid vismuti osa organismi bioloogilistes protsessides ei ole veel selgitatud. Vismuti kergelt lahustuvad ühendid on toksilise toimega.

Arseeni leidub inimorganismis 6 - 15 mg piires ja ta esineb kõigis elundites ja kudedes, kuid tema osa bioloogilistes protsessides ei ole seni selgitatud.

Arseeni väikesed annused avaldavad organismile stimuleerivat toimet. Suuremates annustes on arseen väga toksiline. Juba 0,1-grammiline As_2O_3 annus on inimesele surmav. Kõige toksilisemat toimet avaldavad $As(III)$ ühendid.

Krooniliste arseenimürgituste korral kahjustuvad kõigepealt seedetrakti elundid ja limaskestad.

Arseeni mitmesugused ühendid, eriti arseeni orgaanilised ühendid, leiavad laialdast kasutamist meditsiinis.

Antimoni ei ole loomade ja inimeste kudedes avastatud. Antimoni ühendid on toksilise toimega, kuid mõnevõrra väiksemal määral kui arseeni ühendid.

Üksikuid antimoni ühendeid kasutatakse mõnede haiguste ravil. Nii kasutatakse $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (stibio kalium tartaricum ehk oksekivi) helmintoosi ravil.

Tina leidub inimese organismi mitmesugustes kudedes keskmiselt 0,01 mg piires 100 g kohta. Suurem osa tinast sisaldub luudes, maksas ja kopsudes. Tema bioloogiline osa organismis on aga selgitamata.

Elavhõbeda osa organismis ei ole samuti selgitatud, kuigi väga väikestes kogustes on teda leitud mitmetes inimese organismi kudedes.

Elavhõbeda aurud ja ühendid on väga toksilised. Krooniliste mürgistuste puhul kahjustuvad kõigepealt närvisüsteem ja limaskestad, toimuvad muutused vere koostises jne. Elavhõbeda soolade suuremate dooside korral kahjustuvad kõigepealt neerukoed, millele võib peatselt kaasneda surm. Efektiivseks vastumürgiks elavhõbedamürgistuste korral on unitiool, mis seob Hg püsiva lahustuva sisekompleksiühendi koostisse ja soodustab tema kiiret väljaviimist organismist.

Elavhõbeda aurude maksimaalselt lubatud kontsentratsioon tööruumis on suurusjärgus 10^{-5} mg/dm³.

Elavhõbeda mitmeid ühendeid kasutatakse meditsiinis, peamiselt salvidena nahahaiguste ravil. Elavhõbe(II)kloriidi (sublimaat) kasutatakse lahjade lahustena (1:1000) desinfektsioonivahendina. Sublimaat on väga mürgine.

XII p e a t ü k k .

KATIOONIDE VIIES RÜHM.

Ag^+ - hõbeioonid, Pb^{2+} - plii-ioonid, Hg_2^{2+} - elavhõbe(I)-ioonid,

§ 67. V rühma katioonide tähtsamad omadused.

Kõik katioonide V rühma kuuluvad ioonid on võimelised muutma oma oksüdatsiooniastet. Hõbe võib esineda oksüdatsiooniastmetes üks ja kaks, plii - kaks ja neli ning elavhõbe - üks ja kaks. Ag(II) ja Pb(IV) on aga suhteliselt ebapüsivad. Elavhõbeda oksüdatsiooniastmetest Hg(I) ja Hg(II) on püsivam Hg(II) ja lahuste kestval kokkupuutumisel õhuhapnikuga läheb Hg(I) aeglaselt üle olekusse Hg(II) .

Enamikuga hapetest moodustavad Ag^+ -, Pb^{2+} -, Hg_2^{2+} -ioonid raskelt lahustuvaid sooli. Hästi lahustuvad ainult nitraadid ja atsetaadid.

Rõhuv enamik V rühma katioonide sooladest on värvusetud (valged). Värvilised on nende kõigi kolme iooni soolad kroomhappega (kollased või punased) ja sulfiidid (mustad).

Ag^+ -, Hg_2^{2+} - ja Pb^{2+} -ioonidel on omadus moodustada kompleksühendeid mitmesuguste ligandidega, eriti orgaaniliste

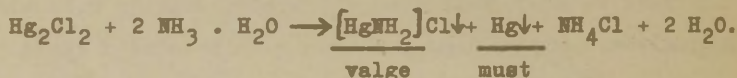
väävel(II)-d sisaldavate ainetega (tioühenditega). Hõbe-
ioonid moodustavad suhteliselt püsivaid ja vees lahus-
tuvaid kompleksühendeid:

- 1) halogeniidioonidega - $[AgX_2]^-$,
- 2) ammoniaagiga - $[Ag(NH_3)_2]^+$ ja
- 3) tsüaniidioonidega - $[Ag(CN)_2]^-$.

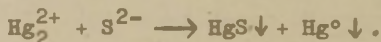
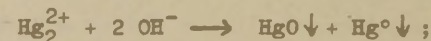
Pb^{2+} -ioonid moodustavad klorokompleksühendeid $[PbCl_4]^{2-}$.
Elavhõbe(I)ioonid lähevad tugevatoimeliste ligandide toimel
tavaliselt üle elavhõbe(II)ioonideks ja elementseks elavhõ-
bedaks. Toimub kaksikioonide nn. disproportsioneerimine:



Selline protsess kulgeb näiteks ammoniaagi toimel:



Elavhõbe(I)ioonide disproportsioneerumine on nendele
ioonidele küllalt iseloomulik ja toimub kergesti ka teistel
juhtudel:



§ 68. Rühmareaktiivi toime.

V rühma katioonide eraldamiseks teistest kasutatakse
rühmareaktiivina lahjendatud (2N) soolhapet. Selle toimel
sadenevad V rühma katioonide raskesti lahustuvaid kloriidid:
 $AgCl$, Hg_2Cl_2 (kalomel) ja $PbCl_2$. V rühma katioonide sades-

tamisel tuleb aga vältida suurt HCl ülehulka, kuna PbCl_2 ja AgCl lahustuvad HCl suurema ülehulga toimeel klorokomplekside $[\text{AgCl}_2]^-$ ja $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ tekke tõttu.

Kõige suurema lahustuvusega on V rühma katioonide kloriididest PbCl_2 ($L_p = 1,6 \cdot 10^{-5}$). Sadestamisel lisatakse analüüsitava lahusele ligikaudu võrdne ruumala 2 N HCl . Kuna sademesse läinud kloriidioonide hulk on, võrreldes lisatud hulga, tavaliselt väike, võib suurema veata eeldada, et pärast sadestamist on lahusesse jäänud kloriidioonide kontsentratsioon määratud lisatud 2 N HCl hulga ja moodustab 1 g-ioon/ dm^3 . Sellisel juhul saab arvutada pärast sadestamise lõppu lahusesse jäävate plii-ioonide kontsentratsiooni:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{L_p}{[\text{Cl}]^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{1} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Kui plii-ioonide algkontsentratsioon on sellest piirist väiksem, siis ei ole neid võimalik avastada V rühma katioonide hulgas ja plii tõestamist korratakse IV rühma analüüsi käigus. PbS on tunduvalt väiksema lahustuvusega kui PbCl_2 ja seetõttu sadeneb koos IV rühma katioonide sulfiididega ka PbS isegi sellisel juhul, kui suurem osa plii-ioonidest on juba eelnevalt sadestatud kloriidina.

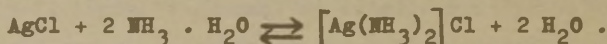
Soojades lahustes on PbCl_2 lahustuvus veelgi suurem. Seetõttu sadestatakse PbCl_2 lahustuvuse vähendamiseks V rühma katioonide kloriidid 2 N HCl külmadest lahustest.

§ 69. Hõbeioonide tõestusreaktsioonid.

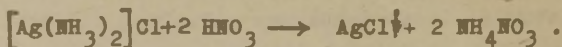
1. Soolhape või leelismetallide kloriidid moodustavad hõbeioonidega valge paakuva AgCl sademe, mis heledas valguses muutub halliks elementse hõbeda eraldumise tõttu:



Tekkinud sade lahustub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel:

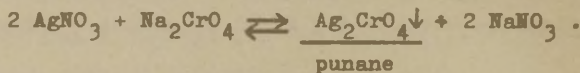


Ammoniakaalse lahuse hapustamisel sadeneb AgCl uuesti:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 2 N HCl . Kui tekib valge sade, siis see eraldatakse ning lisatakse 5 - 15 tilka (olevalt sademe hulgast) 2 N NH_3 -lahust ja segatakse 2 - 3 min. vältel. Kui kogu sade ei lahustunud, siis eraldatakse lahus sademe ülejäägist ja hapustatakse 2 N HNO_3 abil (kontroll indikaatorpaberi abil). Kui hapustamisel tekib valge sade uuesti, siis näitab see hõbeioonide olemasolu lahuses.

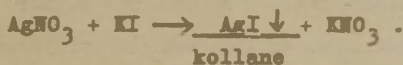
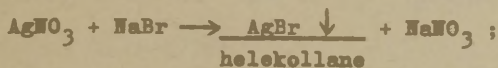
2. Naatrium- või kaaliumkromaat moodustab hõbeioonidega neutraalses või nõrgalt happelises lahuses pruunikaspunase raskelt lahustuva Ag_2CrO_4 kristalse sademe:



Sade lahustub HNO_3 ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel, kuid ei lahustu CH_3COOH toimel.

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale neutraalsele või nõrgalt happelisele uuritavale lahusele lisatakse sama hulk Na_2CrO_4 - või K_2CrO_4 -lahust. Pruunikaspunase kristalse sademe teke näitab hõbeioonide olemasolu lahuses.

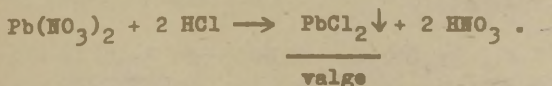
3. Leelismetallide bromiidid ja jodiidid moodustavad hõbeioonidega raskelt lahustuvad AgBr või AgI sademed. AgBr on kahvatukollase, AgI kollase värvusega. Mõlemad ühendid tumenevad valguse toimel:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk NaBr - või KI -lahust. Valguse käes tumeneva helekollase või kollase sademe moodustumine näitab hõbeioonide olemasolu lahuses.

§ 70. Plii-ioonide tõestusreaktsioonid.

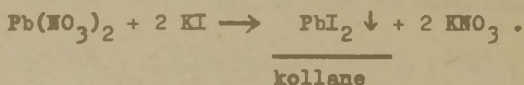
1. Soolhappe või leelismetallide kloriidid moodustavad Pb^{2+} -ioonidega valge kristalse PbCl_2 sademe, mis lahuse soojendamisel kaob, jahutamisel aga tekib uuesti valgete nõeljate kristallidena:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk 2 M HCl -lahust. Valge kris-

talse sademe tekkimine näitab Pb^{2+} -ioonide olemasolu võimalust lahuses. Lahust sademega soojendatakse segamisel 2 - 3 minuti vältel ja seejärel jahutatakse klaaspulga abil segades. Kui jahutamisel tekivad valged nõeljad kristallid, näitab see Pb^{2+} -ioonide olemasolu.

2. Leelismetallide jodiidid moodustavad Pb^{2+} -ioonidega kollase PbI_2 sademe:

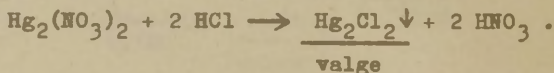


Sade lahustub soojendamisel. Jahutamisel pärast soojendamist tekivad lahuses säravad kuld kollased lehekesekujulised kristallid.

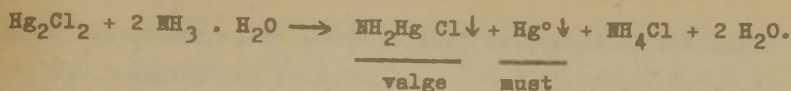
Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka KI-lahust. Kui tekib kollane sade, siis soojendatakse lahust sademega mõni minut, seejärel aga jahutatakse. Säravate kuld kollaste lehekesekujuliste kristallide tekkimine näitab Pb^{2+} -ioonide olemasolu.

§ 71. Elavhõbe(I)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Soolhappe ja leelismetallide kloriidid moodustavad elavhõbe(I)ioonidega valge raskelt lahustuva Hg_2Cl_2 sademe (nn. kalomeli):

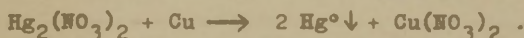


Valge sade tumeneb $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toimel, kuna toimub järgmine reaktsioon:



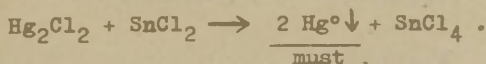
Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse mõni tilk 2 N HCl-lahust ja juhul, kui tekib valge sade, tsentrifuugitakse. Tsentrifugaat eemaldatakse ja sadet töödeldakse mõne tilga kontsentreeritud NH_3 -lahusega. Sademe tumenemine näitab elavhõbe(I)ioonide olemasolu uuritavas lahuses.

2. Metallne vask redutseerib Hg(I) - ja Hg(II) -ioonid elementse elavhõbedani, mis vase pinnal moodustab heleda läikiva vaskamalgaami laigu:



Reaktsiooni teostamine. Hoolikalt puhastatud vaskmündi pinnale kantakse 1 tilk uuritavat lahust ja jäetakse mõneks minutiks seisma (protsessi kiirendab ettevaatlik soojendamine). Seejärel loputatakse vaskmünt destilleeritud veega üle ja hõõrutakse filterpaberi tükikesega kuivaks. Heleda, hõbedaläikelise laigu tekkimine mündile näitab elavhõbe(I)- või ka elavhõbe(II)ioonide olemasolu lahuses.

3. Tina(II)kloriid redutseerib elavhõbe(I)ioonid elementse elavhõbedani:



Reaktsiooni teostamine. Filterpaberi tükikesele kantakse üks tilk uuritavat lahust. Märja laigu keskele asetatakse

takse üks tilk värsket SnCl_2 -lahust. Laiu tumenemine näitab elavhõbe(I)ioonide olemasolu uuritavas lahuses.

V rühma katioonide olulisemad reaktsioonid on toodud tabelis 8.

T a b e l 8.

V rühma katioonide reaktsioonid.

Reak- tiiv \ Ioon	Ag^+	Pb^{2+}	Hg(I)	Hg(II)
1	2	3	4	5
HCl	AgCl , valge, kohupiimjas	PbCl_2 , valge krist.	Hg_2Cl_2 , valge peen-kristalne	-
H_2S	Ag_2S , must, lahustub HNO_3 -s	PbS , must, lahustub HNO_3 -s	$\text{HgS} + \text{Hg}$, must, lahust. kuningvees	HgS , must, lahustub kuningvees
H_2SO_4	Ag_2SO_4 , valge, lahustub kuumas vees	PbSO_4 , valge, lahustub CH_3COOH -s	Hg_2SO_4 , valge	-
NaOH	Ag_2O , mustjas-pruun, lahustub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -s ja HNO_3 -s	Pb(OH)_2 , valge, lahustub reaktiivliias	$\text{HgO} + \text{Hg}$, must	HgO , kollane

1	2	3	4	5
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -lahus	$\text{Pb}(\text{OH})_2$, valge	$[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$, must	$[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$, valge
Na_2CO_3	Ag_2CO_3 , kollane, lahustub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -s ja HNO_3 -s	$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, valge	Hg_2CO_3 , kollane, tumenev, sest tekib $\text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$	$\text{Hg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, punakaspruun
KI , NaI	AgI , kollane	PbI_2 , kollane, lahustub soojendamisel ja reaktiiviliias	Hg_2I_2 , rohekaskollane, lahustub reaktiiviliias	HgI_2 , punane, lahustub reaktiiviliias
K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 , punakaspu-nane, kristalne	PbCrO_4 , kollane, krist.	Hg_2CrO_4 , punane	HgCrO_4 , kollane
SnCl_2	Ag , must	PbCl_2 , valge, krist.	$\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, must	Hg_2Cl_2 , valge, mis tumeneb Hg tekke tõttu

§ 72. V rühma katioonide segu analüüs (IV skeem).

1. V rühma katioonide sadestamine. Umbes ühele milliliitrile nuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval ligikaudu võrdne hulk 2 N HCl -lahust ja segatakse hoolikalt. Tsentri-

fuugitakse ja kontrollitakse sadestamise täielikkust 1 tilga 2 N HCl lisamisega. Kui sadestumine on täielik, siis eraldatakse tsentrifugaat sademest. Tsentrifugaadis on IV-I rühma katioonid, sademes V rühma katioonid. Peale V rühma katioonide võivad sademes olla veel BiOCl , SbOCl , BaSO_4 , SrSO_4 ja CaSO_4 . Raskelt lahustuvad sulfaadid võivad sademes esineda sellisel juhul, kui uuritav lahuse juba algsest sisaldas sadet.

Sadet pestakse 5 - 15 tilga külma destilleeritud veega (olenevalt sademe hulgast), millele on enne lisatud 2 - 5 tilka 2 N HCl-lahust.

2. Plii eraldamine ja tõestamine. Pestud sademele lisatakse umbes 1 ml destilleeritud vett, soojendatakse ja segatakse 1 - 2 min. vältel. Seejärel tsentrifuugitakse ja saadu kantakse teise katseklaasi. Tsentrifugaadile lisatakse 3 - 5 tilka KI-lahust. Kui selle juures tekib kollane sade, siis soojendatakse uuesti sademe lahustumiseni ja seejärel jahutatakse kraani all. Säravate kuld kollaste kristallide teke näitab Pb^{2+} -ioonide olemasolu uuritavas lahuses.

Kui Pb^{2+} -ioonide olemasolu on tõestatud, siis korratakse sademe töötlemist kuuma veega seni, kuni eraldatud tsentrifugaadis enam ei õnnestu tõestada Pb^{2+} -ioonide olemasolu.

3. Hõbeioonide eraldamine ja elavhõbe(I)ioonide tõestamine. Punktis 2 järelejäänud ja plii-ioonidest puhtaks pestud sademele lisatakse 3 - 10 tilka (olenevalt sademe hulgast) kontsentreeritud NH_3 -lahust ja segatakse. Kui sa-

de selle juures tumedaks värvub, näitab see elavhõbe(I)ioonide olemasolu. Tsentrifuugitakse ja tsentrifugaat eraldatakse teise katseklaasi.

4. Hõbeioonide tõestamine. Punktis 3 saadud tsentrifugaadile lisatakse tilkhaaval kontsentreeritud HNO_3 (ettevaatust, pritsimisoht!) kuni happelise reaktsioonini (kontrollida!). Valge sademe tekkimine tsentrifugaadi hapustamisel näitab hõbeioonide olemasolu lahuses.

5. Antimoni ja vismuti oksiidkloriidide lahustamine. Juhul kui hõbeioonide eraldamisel järelejäänud sade ei ole must, vaid hallika tooniga ja kui korduval töötlemisel NH_3 -lahuse abil sademe hulk ei vähene ja värv ei muutu mustaks, võib oletada, et sademe koostises on BiOCl või SbOCl . Sellisel juhul pestakse järelejäänud sadet destilleeritud veega ja seejärel lisatakse sademele tilkhaaval kontsentreeritud HCl ning segatakse. Tsentrifuugitakse ja tsentrifugaat lisatakse lahusele, mis sisaldab IV - I rühma katioone (punkti 1 järele saadud tsentrifugaadile).

§ 73. I - V rühma kationide segu analüüs (V skeem).

Vaatlused ja eelkatseted. Analüüsitava lahuse vaatlus ja eelkatseted võimaldavad teha olulisi järeldusi lahuse keemilise koostise kohta ja märkimisväärselt lihtsustada analüüsi käiku. Lisaks sellele tuleb mõningate ionide olemasolu või puudumine kindlaks teha kohe analüüsi algul, kuna analüüsi käigus ollakse sunnitud neid ioone lahusesse sisse viima reaktiivide koostises (ammooniumioon). Mõned ioonid aga

muudavad analüüsi käigus oma esialgset oksüdatsiooniastet (Fe^{2+} - ja Fe^{3+} -ioonid).

a) Lahuse värvus. Juhul kui lahus on värvusetu, võib oletada Fe^{3+} -, Cr^{3+} - ja Cu^{2+} -ioonide puudumist. Lahuse kollane värvus viitab Fe^{3+} -ioonide esinemisele, rohekassinine värvus Cr^{3+} -ioonide, Cu^{2+} -ioonide või Fe^{2+} -ioonide olemasolule, sinine värvus Cu^{2+} -ioonide olemasolule, sinakasvioletne - Cr^{3+} -ioonide esinemisele.

b) Ammooniumioonide tõestamine teostatakse alglahuse eraldi portsjonist nii, nagu on kirjeldatud §-s 30, punktis 1.

c) Lahuse pH määratakse indikaatorpaberi abil. Kui lahus on nõrgalt leelisene (pH 7 - 9), ammooniumioonid puuduvad ja puudub ka sade, siis võib teha järelduse Ag^+ -, Pb^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Bi^{3+} -, Sb^{3+} - ja Sb^{5+} -, Sn^{2+} - ja Sn^{4+} -, Fe^{3+} - ja Fe^{2+} -, Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Zn^{2+} -ioonide puudumise kohta lahuses.

Juhul kui lahus on nõrgalt leelisene (pH 8 - 9), lõhnab ammoniaagi järele (proov NH_4^+ -ioonide olemasolule positiivne) ja sade puudub, võib eeldada Pb^{2+} -, Hg_2^{2+} - ja Hg^{2+} -, Sb^{3+} -, Sb^{5+} -, Bi^{3+} -, Sn^{2+} - ja Sn^{4+} -, Al^{3+} -, Fe^{3+} -, Fe^{2+} - ning Cr^{3+} -ioonide puudumist.

Kui lahuse pH on vahemikus 5 - 7 ja puudub sade, võib eeldada Bi^{3+} -, Sb^{3+} -, Sb^{5+} -, Sn^{2+} -, Sn^{4+} -, Hg^{2+} -, Fe^{3+} -, Al^{3+} -ioonide puudumist.

d) Fe^{3+} - ja Fe^{2+} -ioonide tõestamine teostatakse alglahuse eri osadest $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ja $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ abil (vt. § 45, p. 1 ja § 46, p. 1).

1. V rühma katioonide eraldamine ja tõestamine. Eel-
katsega tehakse kindlaks V rühma katioonide olemasolu uuritavas lahuses. Selleks võetakse 2 - 3 tilka uuritavat lahust, lisatakse tilkhaaval 2 N HCl-lahust ja segatakse. Valge sademe teke näitab V rühma katioonide olemasolu. Sellisel juhul jätkatakse analüüsi nii, nagu on kirjeldatud §-s 72. Kui sadet ei teki, jätkatakse nii, nagu on kirjeldatud järgmises punktis.

Kui alglahus on sademega ja lahus sisaldab ka kloriidioone (kloriidioonide tõestust vt. § 89, lk. 226), võib oletada, et sademes leiduvad ka V rühma katioonide kloriidid. Sellisel juhul uuritakse alglahuses leiduvat sadet nii, nagu kirjeldatud §-s 72, alates punktist 2.

2. IV rühma katioonide eraldamine ja tõestamine. Tsentrifugaadist, mis saadi pärast V rühma katioonide eraldamist (§ 72, p. 1) või V rühma katioonide puudumisel võetakse alglahusest 3 - 5 tilka teise katseklaasi, neutraliseeritakse 2 N NH_3 -lahuse abil pH 4 - 7-ni, lisatakse võrdne ruumala 0,6 N HCl-lahust, 1 tilk NH_4I -lahust ja soojendatakse veevannil. Soe lahus küllastatakse tõmbe all vesiniksulfiidiga. Kui sadet ei teki ühe minuti jooksul, siis lahjendatakse lahust võrdse ruumala veega ja korratakse küllastamist vesiniksulfiidiga. Sademe puudumine näitab IV rühma katioonide puudumist uuritavas lahuses. Kui sulfiidide sade tekib, toimitakse edasi nii, nagu on kirjeldatud §-s 65.

3. III rühma katioonide eraldamine ja tõestamine. Pärast IV rühma katioonide eraldamist saadud tsentrifugaadist

(§ 65, p. 2) võetakse 1 - 2 tilka teise katseklaasi ja tehakse kindlaks III rühma katioonide olemasolu. Selleks lisatakse 1 - 2 tilka NH_4Cl -lahust ja siis 2 N NH_3 -lahust, kuni lahuse pH = 9 - 10 (kontroll indikaatorpaberiga). Seejärel soojendatakse lahust veevannil ja kuumale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust. Sademe tekkimine NH_4OH lisamisel või $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lisamisel näitab kolmandat rühma katioonide olemasolu. Edasi toimitakse nii, nagu on kirjeldatud §-s 50 punktis 2. Kui III rühma katioonid puuduvad, alustatakse kohe II rühma katioonide eraldamist ja tõestamist.

4. II rühma katioonide eraldamine ja tõestamine. Tsentrifugaadist, mis saadakse III rühma katioonide eraldamisel, eemaldatakse ammoniumi soolade liig, kuna see takistab II rühma katioonide sadestamist $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel. Selleks aurutatakse tsentrifugaat portselantiiglis kuivaks ja kuivjääki kuumutatakse, kuni lakkab intensiivne suitsu eraldumine. Jääk lahustatakse vees. Saadud lahusega toimitakse nii, nagu on kirjeldatud §-s 38, alates punktist 2.

5. I rühma katioonide tõestamine. Tsentrifugaat, mis saadakse pärast II rühma katioonide eraldamist, võib sisaldada vähesel hulgal CaCO_3 ja BaCO_3 . Nende eemaldamiseks eemaldatakse tsentrifugaati mõne tilga $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - ja $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -lahustega ja soojendatakse. Kui tekib sade, siis tsentrifugeeritakse ja eraldatakse tsentrifugaat sademest. Tsentrifugaat aurustatakse portselantiiglis kokku ruumalani 0,5 - 1 cm^3 ja edasi toimitakse, nagu kirjeldatud § 32, p. 2.

§ 74. V rühma katioonide ühandid meditsiinis.

Hõbedat on leitud väga väikestes hulkades inimese peas, ajus, veres, maksas ja luudes. Mõnevõrra rohkem leidub hõbedat hüpofüüsi koos ja silma pigmentaines. Hõbeda füsioloogiline osa aga on suurelt osalt selgitamata. On andmeid, et hõbe pidurdab hingamisprotsesse ja maksa tegevust.

Hõbeda ühendeid kasutatakse nende desinfitseeriva toime tõttu. Peamiselt kasutatakse hõbe(I)nitraati.

Plii osa organismis on samuti selgitamata, kuigi pliid on leitud kudedes ja organites keskmiselt alla 0,1 mg 1 kg kohta.

Metalne plii ja tema soolad on väga toksilised.

Kehtivate normide kohaselt ei tohi tööruumide õhus leida rohkem kui $1 \cdot 10^{-5}$ mg/dm³ pliid.

Pliimürgistuste korral kahjustuvad vere koostisosad ja kesknärvisüsteem. Vastumürgiks plii sattumisel organismi on askorbiinhape, munavalge ja kõige efektiivsema vahendina unitool, mis seob plii püsivasse lahustuvasse kompleksühendisse ja soodustab plii kiiret väljaviimist organismist.

Elavhõbeda osa meditsiinis on kirjeldatud §-s 73.

K o n t r o l l k ü s i m u s e d j a
ü l e s a n d e d .

1. Selgitada, miks IV rühma katioonid sadenevad vesiniksulfiidi toimetel happelistest lahustest?
2. Põhjendada, miks IV rühma katioonide sadestamisel vesiniksulfiidi abil ei tohi lahuse happesus olla kõrgem kui 0,5 N?
3. Põhjendada, miks SnS ei lahustu Na_2S toimetel, lahustub aga $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ toimetel.
4. Miks Pb^{2+} -ioonid kuuluvad katioonide kahte analüütilisse rühma?
5. Millele on rajatud elavhõbe(II)ioonide eraldamine analüüsi käigus teistest vase alarühma ionidest?
6. Millele on rajatud As-ioonide eraldamine teistest arseeni alarühma ionidest?
7. Kirjeldada, millised on Na_2S ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ toime erinevused IV rühma katioonide sulfiididesse.
8. Kuidas saab eraldada As_2S_3 sadet elementse värvli sademest?
9. Lahus, mis võib sisaldada IV ja V rühma katioone, on leelisene ja lõhnab ammoniaagi järele. Lahus on värvusetu ja sademeta. Näidata, millised ioonid antud lahuses võivad esineda.
10. IV rühma sadestamisel vesiniksulfiidiga saadi punakaskollane sade. Milliste IV rühma katioonide manulust võib selle järgi oletada?

11. Uuritavat IV rühma katioonide lahust tilgutati katseklaasi, millesse oli jäänud mõni tilk destilleeritud vett. Tekkis valge sade. Milliste ioonide olemasolule see viitab?
12. V rühma katioonide sadestamisel 2 N HCl abil saadud sade lahustus sademe veega pesemise katsel täielikult. Millised järeldused sellest saab teha?

ANIOONIDE ANALÜÜS.

XIII peatükk.

ANIOONIDE ANALÜÜSI ÜLDISTEST ALUSTEST.

§ 75. Anioonide klassifikatsioon.

Anioonide klassifikatsioon põhineb enamasti nende baariumi- ja hõbedasoolade erineval lahustuvusel. Anioone on eri autorid rühmitanud erinevalt. Käesolevas juhendis jaotatakse anioonid kolme rühma nii, nagu on näidatud tabelis 9.

Tabel 9.

Anioonide klassifikatsioon.

Rühma nr.	Rühma iseloomustus	Rühma moodustavad anioonid	Rühmareaktiiv
1	2	3	4
I.	Baariumi soolad on vees raskesti lahustuvad	SO_4^{2-} -sulfaatioonid, SO_3^{2-} -sulfitioonid, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -tiosulfaatioonid, CO_3^{2-} -karbonaatioonid, PO_4^{3-} -fosfaatioonid,	BaCl_2 neutraalses või nõrgalt aluselises lahuses

T a b e l 9 (jürg).

1	2	3	4
	BO_2^- või $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -metabora- või tetraboraatioonid, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -oksalaatioonid		
II. Hõbeda soolad	Cl^- -kloriidioonid, Br^- - bromiidioonid, I^- -jodiid- ioonid, S^{2-} -sulfiidioonid	AgNO_3 HNO_3 manulusel	
on vees ja lahjendatud HNO_3 -s ras- kesti lahus- tuvad			
<u>Märkus.</u> Ag_2S la- hustub soojendami- sel HNO_3 -s			
III. Baariumi ja hõbeda soolad lahustuvad vees	NO_3^- -nitraatioonid, NO_2^- -nitritioonid, CH_3COO^- -atsetaatioonid	Rühmareak- tiiv puudub	

Enamikul juhtudel ei sega anioonid üksteise tõestamist. Seepärast tuleb ainult võrdlemisi harva kasutada eraldusreaktsioone. Tavaliselt toimub anioonide tõestamine ositianalüüsi meetodil, s. t. uuritava lahuse eri osadest. Rühmareaktiivide abil tehakse ainult kindlaks vastava rühma esinemine või puudumine.

§ 76. Anioonide lahuse valmistamine.

Anioonide tõestamiseks kasutatavas lahuses võivad esineda katioonidest ainult leelismetallide ioonid. Teiste metallide ioonid segavad anioonide tõestamist. Näiteks leeliseses keskkonnas ei saa anioone tõestada teiste metallide katioonide juuresolekul, kuna tekivad nende hüdroksiidide või soolade sademed anioonidega. Oksüdeerivate ja redutseerivate anioonide tõestamist segavad lahuses esinevad muutliku oksüdatsiooniastmega katioonid (näit. $\text{Fe}^{2+}/3+$). Samuti ei ole võimalik kindlaks teha I rühma anioonide esinemist BaCl_2 abil, kui analüüsitavas lahuses esinevad koos nendega V rühma katioonid, sest viimased sadestuvad raskesti lahustuvate kloriididena.

Anioonide analüüsi segavad katioonid eemaldatakse uuritava lahuse keetmisel Na_2CO_3 -lahusega. Na_2CO_3 toimel sadestuvad kas karbonaadid, aluselised karbonaadid või hüdroksiidid, olenevalt sellest, missugune nendest on mingi katiooniga kõige raskemini lahustuvaks ühendiks. Saadud nn. anioonide lahusega teostatakse analüüs kõigile anioonidele, välja arvatud CO_3^{2-} -ioonid. CO_3^{2-} -ioonide olemasolu tuleb seega kindlaks teha uuritava aine lahuse eri osast.

Anioonide lahuse valmistamiseks võetakse umbes 0,1 g tahket ainet või 1 - 2 ml analüüsitavat lahust, lisatakse 2 - 3 ml (50 - 60 tilka) 3 N Na_2CO_3 -lahust ja kuumutatakse keemiseni. Vedelikku keedetakse nõrgalt ligikaudu 5 minutit, lisades vastavalt aurustumisele tilkhaaval vett. Tsentrifugeeritakse. Kui alglahus on tugevalt happeline, lisatakse soo-

dalahust tilkhaaval analüüsitavat lahust klaaspulgaga sega-
des kuni CO_2 eraldumise lõppemiseni. Seejärel lisatakse
 Na_2CO_3 -lahust 2 - 3 ml liias.

Enne anioonide tõestamisele asumist tuleb valmistatud
lahus lisatud Na_2CO_3 liia kõrvaldamiseks etaanhappega neut-
raliseerida. Atsetaatioonide tõestamiseks neutraliseeritak-
se teine osa lahusest lämmastikhappega. Neutraliseerida tu-
leb väga ettevaatlikult, vältides happe liiga, sest vasta-
sel korral võivad mõned anioonid (näiteks S^{2-} , NO_2^- jt.) min-
na kaduma. Peale selle tuleb arvestada, et mõned katioonid
ei sadestu naatriumkarbonaadiga keetmisel täielikult. Näi-
teks amfoteerseid hüdroksiide moodustavad katioonid võivad
osalt minna anioonide lahusesse anioonidena (AlO_2^- jt.). Vask
moodustab kompleksühendi ja jääb samuti osalt lahusesse, an-
des sellele sinaka värvuse, jne. Kui neutraliseerimine on
täpne, siis lagunevad kõik need ühendid ja vaetavad katioo-
nid sadestuvad uuesti.

§ 77. Elukatsed anioonidele.

1. Uuritava lahuse reaktsiooni määramine. Kui uuritav
lahus on happelise reaktsiooniga (proovida lakmusega!), siis
ei saa selles sisalduda lenduvate ja ebapüsivate hapete an-
ioone, s. t. CO_3^{2-} - ja $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioone. Kui lahus seejuures on
lõhnata, siis puuduvad ka S^{2-} -, SO_3^{2-} - ja NO_2^- -ioonid.

2. Proov I rühma anioonide esinemisele ja SO_4^{2-} -ioonide
tõestamine. 2 - 3 tilka anioonide lahust hapustatakse 1 - 2
tilga 6 N HCl-iga, keedetakse kuni CO_2 täieliku eraldumiseni

ja lisatakse 1 - 2 tilka BaCl_2 -lahust. Valge sademe (BaSO_4) teke tõestab SO_4^{2-} -ioonide esinemist. Sade eraldatakse tsentrifugimisega. Tsentrifugaadile lisatakse NH_3 -lahust kuni neutraalse või nõrgalt leelise reaktsioonini. Sademe tekimine näitab teiste esimese rühma anioonide esinemist.

3. Proov II rühma anioonide esinemisele. 2 - 3 tilgale HNO_3 -ga neutraliseeritud anioonide lahusele lisatakse 2-3 tilka AgNO_3 -lahust. Sademe tekke korral lisatakse mõni tilk 6 N HNO_3 . Sademe mittelahustuvus lämmastikhappes osutab II rühma anioonide esinemisele.

4. Proovid redutseerivate anioonide esinemisele.

a) KMnO_4 redutseerimine happelises keskkonnas. 3 tilgale anioonide lahusele lisatakse 6 N H_2SO_4 -lahust kuni happelise reaktsioonini ja tilk lahjendatud KMnO_4 -lahust. KMnO_4 -lahuse lilla värvuse kadumine viitab redutseeriva toimega anioonide esinemisele: S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , I^- . Kui värvus kaob alles soojendamisel, võivad esineda $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^- ja Cl^- -ioonid.

b) I_2 redutseerimine. 2 - 3 tilka anioonide lahust hapustatakse 2 N H_2SO_4 -ga ja lisatakse 1 tilk lahjendatud I_2 -lahust. I_2 -vesilahuse kollaka värvuse või tärklise lisamisel sinise värvuse valastumine viitab anioonide S^{2-} , SO_3^{2-} või $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ esinemisele.

5. Proov oksüdeerivate anioonide esinemisele. 2 - 3 tilgale 2 N H_2SO_4 -lahusega hapustatud anioonide lahusele lisatakse 1 - 2 tilka KI -lahust ja 1-2 tilka tärkliselahust (või mõni tilk toluooli või kloroformi) ning loksu-

tatakse. Oksüdeerivate anioonide esinemisel eraldub vaba I_2 , mis värvib tärkliselahuse siniseks või orgaanilise lahusti kihi lillaks.

6. Gaaside eraldumise proov. Alglahusele või tahkele ainele lisatakse mõni tilk 2 N H_2SO_4 -lahust. Kui külmalt ei ole märgata gaasimullikeste eraldumist, siis soojendatakse lahust. Gaaside (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2) eraldumine viitab vastavalt anioonide CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} ja NO_2^- esinemise võimalusele. Eralduvate gaaside omadused:

- CO_2 - värvuseta ja lõhnata gaas, mis põhjustab lubjavee hõgustumist;
- SO_2 - põleva väkvi lõhnaga gaas, mis valastab I_2 ja $KMnO_4$ lahjendatud lahuseid;
- H_2S - mädamunalõhnaga gaas, mis põhjustab $Pb(CH_3COO)_2$ -lahusega immutatud filterpaberi värvumist mustaks;
- NO_2 - iseloomuliku veidi lõhmatava lõhnaga punakaspruun gaas.

XIV p e a t ü k k .

ANIOONIDE I RÜHM.

- SO_4^{2-} -sulfaatioonid,
- ~~SO_3~~ ²⁻-sulfitioonid,
- CO_3^{2-} -karbonaatioonid,
- PO_4^{3-} -fosfaatioonid,
- BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -boraatioonid või tetraboraatioonid,
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -okealaatioonid,
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -tiosulfaatioonid.

§ 78. Rühma iseloomustus.

Anioonide I rühmale on rühmareaktiiviks baariumkloriid, mis moodustab I rühma anioonidega vees raskesti lahustuvaid, kuid lahjendatud mineraalhapetes hästi lahustuvaid sooli (välja arvatud BaSO_4). I rühma anioonide sadestamine BaCl_2 toimel tuleb läbi viia neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas.

I rühma anioonid moodustavad sooli ka hõbenitraadiga, kuid viimased lahustuvad lahjendatud hapetes või isegi vees (Ag_2SO_4).

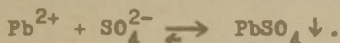
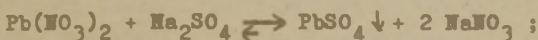
§ 79. Sulfaatioonide tööstusreaktsioonid.

Sulfaatioonid on väävelhappe anioonid. Kontsentreeritud väävelhape on küllalt tugev oksüdeerija ja kuumutamisel oksüdeerib peaaegu kõiki metalle, redutseerudes seejuures sõltuvalt tingimustest kuni vääveldioksiidini, vaba väävliini või divesiniksulfiidini.

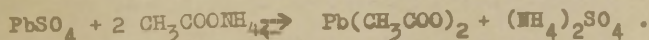
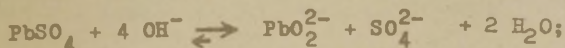
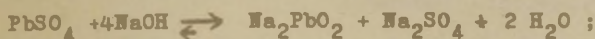
Enamus sulfaate lahustub vees hästi. Eranditeks on CaSO_4 , PbSO_4 ja Hg_2SO_4 , mis on vees raskesti lahustuvad, ja BaSO_4 , mis on vees praktiliselt lahustumatu.

SO_4^{2-} -ioonid on värvusetud.

1. Plii lahustuvad soolad moodustavad SO_4^{2-} -ioonidega valge PbSO_4 sademe:



PbSO_4 sade ei lahustu lahjendatud hapetes, kuid lahustub soojendamisel leeliste ja $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ kontsentreeritud lahuse toimel:



Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 4 - 5 tilka $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Lahjendatud hapetes lahustumatu, kuid leelistes ja kontsentreeritud $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -lahuses lahustuva sademe tekkimine näitab SO_4^{2-} -ioonide esinemist analüüsitava lahuses.

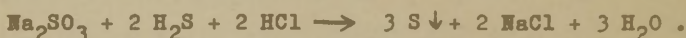
2. Höbenitraat AgNO_3 ei anna sadet sulfaatide lahjendatud lahustega, sest Ag_2SO_4 lahustub küllaltki hästi vees. Sulfaatide kontsentreeritud lahustes võib aga tekkida valge Ag_2SO_4 sade.

§ 80. Sulfitioonide tõestusreaktsioonid.

Sulfitioon SO_3^{2-} on väävlishappe anioon. Väävlishape ei esine vabas olekus, vaid ainult lahjendatud vesilahustes. H_2SO_3 kuulub keskmise tugevusega hapete hulka. Väävlishappe sooladest, sulfititest, on vees lahustuvad ainult leelismetallide soolad, ülejäänud lahustuvad vähe või lahustuvad ainult hapetes.

Väävlishape ja ta soolad on tugevad redutseerijad, nende vesilahused oksüdeeruvad aeglaselt õhuhapniku toimel väävelhappeks või sulfaatideks.

Kuigi väävlishape ja ta soolad on tugevate redutseerivate omadustega, võivad nad veel tugevamate redutseerijatega (näit. H_2S või lahustuvad sulfiidid) reageerides ilmutada oksüdeerivaid omadusi:



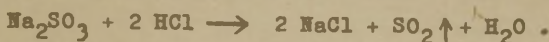
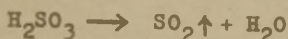
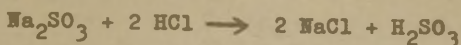
Sulfitioonid oksüdeerivad sulfiidioone vaba väävlini.

Väävlishape ja vääveldioksiid SO_2 on võimelised andma paljude orgaaniliste värvainetega värvusetuid ühendeid, mis kuumutamisel lagunevad.

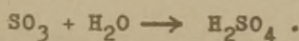
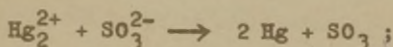
SO_3^{2-} anioonid on värvusetud.

1. Happed (HCl , H_2SO_4) lagundavad kõiki sulfiteid -

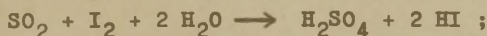
vees lahustuvaid ja lahustumatuid. Seejuures tekib algul vaba H_2SO_3 , mis otsekohe laguneb värveldioksiidiks ja veeks, näiteks:



Värveldioksiidi SO_2 on kerge ära tunda põlevale värvlile iseloomuliku lõhna ja KMnO_4 või joodilahuse valastumise järgi. SO_2 muudab $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahusega määrastatud filterpaberi hallikasmustaks (Hg).



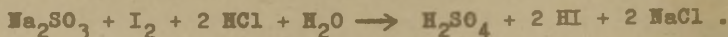
Reaktsiooni teostamine. Reaktsioon viiakse läbi spetsiaalses korgiga suletavas katseklaasis. Katseklaasi viiakse 5 - 6 tilka uuritavat lahust, lisatakse sellele sama hulk 2 N H_2SO_4 -lahust ja katseklaas suletakse kiiresti pipetiga varustatud korgiga. Pipetti võetakse eelnevalt 1 - 2 tilka joodilahust või hapestatud kaaliumpermanganaadilahust. Kui analüüsitava lahuses esinevad SO_3^{2-} -ioonid, eraldub SO_2 , mis valastab pipetis oleva lahuse:



KMnO_4 - ja I_2 -lahused valastuvad peale SO_2 ka H_2S toimel.

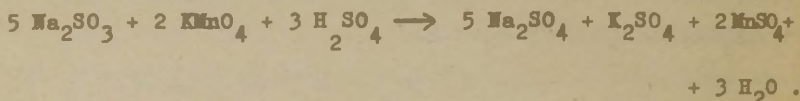
2. Oksüdeerijad, nagu jood, kaaliumpermanganaat jt., ok-

südeerivad sulfitioonid sulfaatioonideks:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N HCl-lahust ja 2 - 3 tilka joodilahust. Kui joodilahus valastub, viitab see SO_3^{2-} -ioonide esinemisele.

Kaaliumpermanganaat redutseerub happelises keskkonnas sulfitite toimel mangaan(II)ühendiks, kusjuures lahus valastub:



Leeliseses või neutraalses keskkonnas redutseerivad sulfitid kaaliumpermanganaadi mangaan(IV)ühendiks, kusjuures eraldub pruun H_2MnO_3 sade:



3. Orgaaniline värvaine fuksiin moodustab sulfitiooni-dega neutraalses lahuses värvusetu ühendi (reaktsioon viiakse läbi portselanist alusel või uuriklaasil).

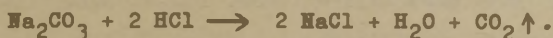
§ 81. Karbonaatioonide tõestusreaktsioonid.

Karbonaatioon CO_3^{2-} on süsihappe anioon. Süsihapet ei tunda vabas olekus: soolade reageerimisel hapetega tekivad H_2CO_3 lagunemise tulemusena CO_2 ja H_2O . Süsihappe lihtsooladest on vees lahustuvad ainult naatriumi, kaaliumi ja ammoo-niumi soolad.

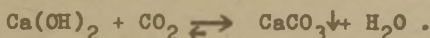
Kõigi teiste rühmade katioonid sadeestuvad süsihappe vees lahustuvate soolade toimel liht- või hüdroksiidsooladena (mõnikord hüdroksiididena).

Leelismetallide karbonaatide vesilahustel on hüdro-
lülisi tõttu leelisene reaktsioon. CO_3^{2-} -ioonid on värvusetud.

1. Lahjendatud happed lagundavad kõiki karbonaate, kusjuures eraldub CO_2 :



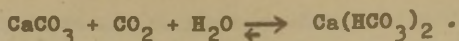
Reaktsioonil eralduv CO_2 tehakse kindlaks lubjavee Ca(OH)_2 või barüütvee Ba(OH)_2 hägustumisega:



Reaktsiooni teostamine. Reaktsioon viiakse läbi spetsiaalses katseklaasis, mis suletakse pipetiga varustatud korgi abil. Katseklaasi viiakse 5 - 6 tilka uuritavat lahust ja sama hulk 2 N HCl-lahust. Katseklaas suletakse kiiresti korgiga, milles on pipett 2 - 3 tilga lubja- või barüütveega. Selle hägustumine viitab CO_3^{2-} -ioonide olemasolule lahuses.

Reaktsiooni kiirendamiseks tuleb uuritavat lahust katseklaasis soojendada. CO_3^{2-} -ioonide puudumise kohta lahuses võib järelduse teha alles 5 minutit pärast katse algust, kuna eralduv CO_2 peab enne Ca(OH)_2 sisaldavasse katseklaasi pääsemist süsteemist õhu välja tõrjuma.

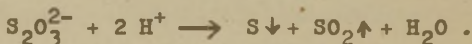
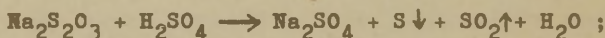
Pikaajalisel CO_2 juhtimisel läbi lubjavee lahustub tekkinud CaCO_3 sade, minnes üle vesiniksoolaks $\text{Ca(HCO}_3)_2$:



2. Karbonaatioonide tõestamine SO_3^{2-} ja $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ juuresolekul. SO_3^{2-} - või $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonide juuresolek segab CO_3^{2-} -ioonide tõestamist, sest hapete toimel sulfititesse ja tiosulfaatesse eraldub SO_2 , mis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ga reageerides võib anda CaSO_3 valge sademe. Selle vältimiseks tuleb nimetatud anioonide olemasolu korral lisada uuritavale lahusele enne HCl lisamist KMnO_4 - või H_2O_2 - (liias, ligikaudu 5 - 6 tilka) lahust, mis oksüdeerib neid anioone. Pärast seda teostatakse katse nii, nagu on kirjeldatud eespool.

§ 82. Tiosulfaatioonide tõestusreaktsioonid.

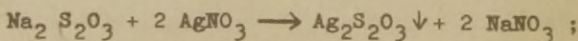
Tiosulfaatioonid on tiovähvelhappe $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ anioonid. Vabalt tiovähvelhape on nagu vähvlisshapegi ebapüsiv ja laguneb juba tekkehetkel veeks, vähveldioksiidiks ja vähvlike järgmise võrrandi järgi:

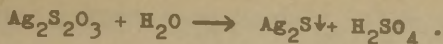


Tiovähvelhappe soolad - tiosulfaadid - on püsivamad vähvlisshape sooladega võrreldes.

Tiosulfaatioonid on värvusetud.

1. Hõbenitraat AgNO_3 . võetuna liias, annab tiosulfaatiooniga $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sademe, mis järk-järgult tumeneb ja lõpuks värvub Ag_2S tekke tõttu mustaks:

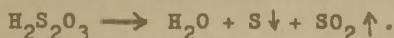




$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ liig lahustab $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sademe, kusjuures tekib komplekssool $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ või $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$.

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval AgNO_3 -lahust ja jälgitakse, kas moodustub sade. Kui sade moodustub, segatakse katseklaasi sisu klaaspulga abil ning jaotatakse seejärel kahte katseklaasi. Ühte katseklaasi lisatakse tilkhaaval tiosulfaadi lahust ning jälgitakse sademe lahustumist, teises katseklaasis jälgitakse sademe värvuse muutust.

2. Happed (HCl , H_2SO_4) lagundavad tiosulfaate, kusjuures tekib vaba $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mis otsekohe laguneb:

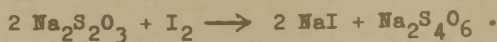


Eralduv väävel põhjustab lahuse hägustumise, mis toimub seda kiiremini, mida suurem on tiosulfaadi kontsentratsioon ja mida kõrgem lahuse temperatuur. Vaba väävli eraldumine happe toimel on $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonidele väga iseloomulik ning lahuse hägustumine happe toimel võimaldab tiosulfaatioone eristada sulfitioonidest.

Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 5 - 6 tilka 2 N HCl -lahust ning soojendatakse. Vaba väävli eraldumine viitab $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonide olemasolule analüüsitavas lahuses.

3. Joodilahus valastub tiosulfaadilahuse toimel tet-

ratioonhappe $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ soolade moodustumise tõttu:



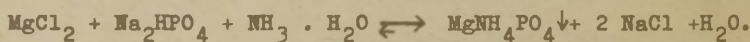
Reaktsiooni teostamine. 5 - 6 tilgale analüüsitavale lahusele lisatakse tilkhaaval joodilahust. Joodilahuse vahlustumine näitab $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonide esinemist.

§ 83. Fosfaatioonide tõestusreaktsioonid.

Fosfaatioon PO_4^{3-} on ortofosforhappe H_3PO_4 anioon. Ortofosforhape on keskmise tugevusega hape. Kolmealuselise happena moodustab ta kolme liiki sooli. H_3PO_4 sooladest, fosfaatidest, on vees lahustuvad ainult leelismetallide ja ammooniumi soolad ning leelismuldmetallide divesiniksoolad, näiteks $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Kõik teised fosfaadid on vees lahustumatud, kuid lahustuvad mineraalhapetes ning paljud isegi etaanhappes.

Fosfaatioonid on värvusetud.

1. Magnesiaalsegu (magneesiumi lahustuv sool NH_4Cl ja $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ segus) annab PO_4^{3-} -ioonidega valge kristallilise MgNH_4PO_4 sademe:



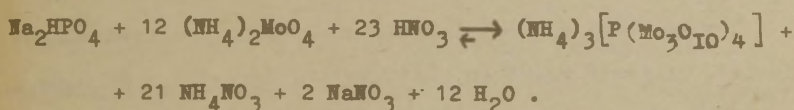
Antud reaktsioon on PO_4^{3-} -ioonidele üks iseloomulikumaid (võrdle Mg^{2+} -ioonide tõestusreaktsioonidega!).

Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale MgCl_2 -lahusele lisatakse 3 tilka NH_3 -lahust ja mõni tilk NH_4Cl -lahust kuni eraldunud $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sademe lahustumiseni, seejärel tilk-

haaval uuritavat lahust. Valge kristallilise sademe tekkinine viitab PO_4^{3-} -ioonide esinemisele uuritavas lahuses.

MgNH_4PO_4 sade lahustub tugevates hapetes ja etaanhappes.

2. Ammooniummolübdaadi $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ lämmastikhappeline lahus annab PO_4^{3-} -ioonidega kollase kristallilise sademe $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$:



Reaktsiooni teostamine. 5 - 6 tilgale $40^\circ - 50^\circ \text{C}$ kuumutatud ammooniummolübdaadilahusele lisatakse umbes 5 korda väiksem kogus, s. o. 1 - 2 tilka uuritavat lahust (PO_4^{3-} -ioonide liia puhul võib sade mitte tekkida, sest ta lahustub fosfaatide lahustes) ja mõned kristallid NH_4Cl . Kui mõne aja möödudes tekib kollane sade, mis lahustub leelistes ja NH_3 -vesilahuses, viitab see PO_4^{3-} -ioonide esinemisele uuritavas lahuses.

Tuleb silmas pidada, et reaktsiooni segab redutseerijate (näiteks SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , I^- -ioonide olemasolu lahuses, sest nad redutseerivad $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ madalama oksüdatsiooniastmega molübdeeniühendeiks (sinise värvusega)). Reaktsiooni segavad ka suured HCl hulgad. Tema liia kõrvaldamiseks ja redutseerijate oksüdeerimiseks tuleb osa kontsentreeritud lämmastikhappega hapestatud uuritavast lahusest aurustada väikese mahuni.

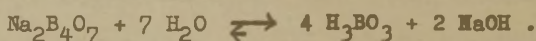
Käsitletud reaktsioon on PO_4^{3-} -ioonile kõige iseloomulik.

H₂B₄O₇ B₂O₃

§ 84. Boraatioonide tõestusreaktsioonid.

Boorhape (ortoboorhape) H_3BO_3 , mis kuulub kõige nõrgemate mineraalhapete hulka, kujutab endast valget kristallilist ainet, mis lahustub võrdlemisi hästi vees. Boorhappe soolad, boraadid, vastavad oma koostiselt mitte ortoboorhappele H_3BO_3 , vaid metaboorhappele HBO_2 või tetraboorhappele $H_2B_4O_7$.

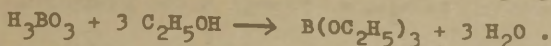
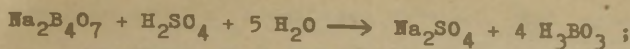
Boraatidest on vees lahustuvad ainult leelismetallide soolad. Tähtsaim neist on naatriumtetraboraat $Na_2B_4O_7$.
. 10 H_2O , nn. booraks. Booraksi vesilahusel on tugeva hüdrofüüsi tõttu leelisene reaktsioon:



Vees lahustumatud boraadid lahustuvad hapetes.

Boraatide lahused on värvusetud.

1. Leegi värvimise reaktsioon. Lenduvad boori ühendid värvivad leegi roheliseks. Boraatide mittelenduvuse tõttu kasutatakse reaktsiooni teostamiseks järgmist meetodit. Portselantiiglisse viiakse 5 - 7 tilka uuritavat lahust ja aurutatakse kuivaks. Pärast jahtumist lisatakse kuivjäägile 1 - 2 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 , 5 - 7 tilka etüülalkoholi, segatakse klaaspulgaga segi ning seejärel lisatakse segu pinnale veel 5 - 6 tilka etüülalkoholi ja süüdatakse põlema. Kui põleva piirituse leegi ääred värvuvad roheliseks, viitab see boraatioonide olemasolule lahuses. Rohelise värvuse ilmnemine on tingitud sellest, et etüülalkoholi ja boorhappe H_3BO_3 reageerimisel tekib lenduv boorhappe etüülester $B(OC_2H_5)_3$:



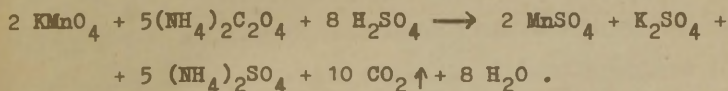
Kui uuritav lahus on happelise reaktsiooniga, siis tuleb ta enne kuivaks aurutamist NaOH abil nõrgalt leelistada, sest happeliste lahuste aurustamisel boorhape lendub.

§ 85. Oksalaatioonide tõestusreaktsioonid.

Oksalaatioonid $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ on oblikhappe anioonid. Oblikhappe sooli nimetatakse oksalaatideks. Vees on lahustuvad leelismetallide, ammoniumi ja magneesiumi oksalaadid.

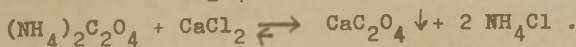
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonid on värvusetud.

1. Kaaliumpermanganaat KMnO_4 oksüdeerib kuumutamisel happelises keskkonnas $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonid kuni süsihappegaasini, kusjuures KMnO_4 -lahus valastub:



Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 5 - 6 tilka 2 N väävelhapet. Segu kuumutatakse kergelt. Saadud lahusele lisatakse tilkhaaval KMnO_4 -lahust ja jälgitakse selle värvuse valastumist. KMnO_4 -lahuse valastumine ja samaaegne CO_2 eraldumine tõestabki oksalaatioonide esinemise uuritavas lahuses.

2. Kaltsiumkloriid CaCl_2 annab $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonidega valge peenekristallilise CaC_2O_4 sademe:



CaC_2O_4 sade lahustub soolhappes ja lämmastikhappes, kuid ei lahustu etaanhappes (isegi mitte keetmisel).

Reaktsiooni teostamine. Kui uuritav lahus on happeline, lisatakse 4 - 5 tilgale lahusele 3 tilka CH_3COONa -lahust ja 5 - 6 tilka CaCl_2 -lahust. Sademe tekkimisel tuleb kontrollida selle lahustuvust soolhappes. Kui uuritav lahus on leelisene, tuleb see enne $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonide tõestamist hapustada etaanhappega.

I rühma anioonide üldreaktsioonid on toodud tabelis 10.

§ 86. I rühma anioonide segu analüüs.

I rühma anioonide segu analüüsitakse ositimeetodil, kusjuures iga anioon tõestatakse uuritava lahuse eri osast vastavate reaktiividega.

1. Eelkatsed. Lakmuspaberiga määratakse kindlaks uuritava lahuse keskkonna reaktsioon. Happelise lahuse puhul ei või selles sisalduda järgmisi anioone: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} ja $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2. Proov I rühma anioonide esinemisele ja SO_4^{2-} -ioonide tõestamine. 2 - 3 tilgale neutraalsele või aluselisele lahusele (happelise reaktsiooni puhul tuleb lahus neutraliseerida $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -ga või karbonaatsetest lisanditest vaba NaOH -lahusega) lisada mõni tilk BaCl_2 -lahust. Sademe teke näitab I rühma anioonide olemasolu lahuses. Selle sademe mittelahustumine lahjendatud soolhappes on SO_4^{2-} -ioonide olemasolu tunnuseks.

I rühma anioonide üldreaktsioonid

Tabel 10

I rühma anioonide üldise-loomustus	Anioonid	Ba-soolad		Ag-soolad		2 N H ₂ SO ₄ toime	Reaktsioonid KMnO ₄ -lahuse ja I ₂ -lahustes
		Valem, värvus	Lahus- tuvus hapetes	Valem, värvus	Lahus- tuvus		
Anioonide I rühm, Ba-soolad ei lahustu vees. Ag-soolad lahustuvad hapetes (HNO ₃), CH ₃ COOH. Rühmareaktiiv BaCl ₂	SO ₄ ²⁻	BaSO ₄ , valge	Ei lahustu	Ag ₂ SO ₄ , valge	Lahustub vees		
	PO ₄ ³⁻	BaHPO ₄ , valge		Ag ₃ PO ₄ , kollane			
	S ₂ O ₃ ²⁻	BaS ₂ O ₃ , valge		Ag ₂ S ₂ O ₃ , valge		SO ₂ ↑ + S ↓	Reageerib mõlemaga
	CO ₃ ²⁻	BaCO ₃ , valge	Lahustuvad etaanhappes	Ag ₂ CO ₃ , kollakas-valge	Ei lahustu vees	CO ₂ ↑	
	BO ₂ ⁻	Ba(BO ₂) ₂ , valge		AgBO ₂ , valge	Lahustub hapetes (HNO ₃ , CH ₃ COOH)		
	SO ₃ ²⁻	BaSO ₃ , valge	Ei lahustu etaanhappes	Ag ₂ SO ₃ , valge		SO ₂ ↑	Reageerib mõlemaga
	C ₂ O ₄ ²⁻	BaC ₂ O ₄ , valge		Ag ₂ C ₂ O ₄ , valge			Valastab KMnO ₄ -lahuse H ₂ SO ₄ kk-s

Kui uuritavale lahusele BaCl_2 -lahuse lisamisel sadet ei teki, võivad siiski esineda $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ja BO_2^- -ioonid, sest nad sadenevad ainult võrdlemisi kontsentreeritud lahustest.

SO_3^{2-} 3. Väävlishappe anioonide tõestamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 5 - 7 tilka 2 N H_2SO_4 -lahust. SO_3^{2-} -ioonide esinemise korral eraldub gaasiline SO_2 (põleva väävli lõhn!), kuid ei eraldu väävli sadet. Saadud lahusele KMnO_4 -lahuse lisamisel viimane valastub.

4. Tioväävelhappe anioonide tõestamine. 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 5 - 6 tilka 2 N H_2SO_4 -lahust. Soojendamisel eralduv gaasiline SO_2 ja vaba väävel (lahus muutub häguseks) viitavad $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonide esinemisele.

5. Süsihappe anioonide tõestamine. SO_3^{2-} - ja $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonide esinemise korral lahuses tuleb viimased enne oksüdeerida. Selleks lisatakse 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele 4 - 5 tilka H_2O_2 -lahust. CO_3^{2-} -ioonid tõestatakse 2 N soolhappe abil spetsiaalses nõus (lahus säilitatakse $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonide tõestamiseks). Gaasi eraldumine, mis hägustab lubjavee, viitab CO_3^{2-} -ioonide esinemisele.

6. Oblikhappe anioonide tõestamine. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonid tõestatakse lahuses, mis jäi järele CO_3^{2-} -ioonide tõestamisel. Nimetatud lahusele toimitakse KMnO_4 lahjendatud lahusega. KMnO_4 -lahuse valastumine viitab $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonide esinemisele.

Täiendav kontrollreaktsioon teostatakse CaCl_2 -lahusega etaanhappelises keskkonnas. 2 - 3 tilgale lahusele, mis

saadi pärast CO_3^{2-} -ioonide tõestamist, lisatakse 3 - 4 tilka CH_3COONa -lahust ja 2 - 3 tilka CaCl_2 -lahust. Valge kristallilise sademe eraldumine viitab $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonide olemasolule.

7. Fosforhappe anioonide tõestamine.

a) 3 - 4 tilgale MgCl_2 -lahusele lisatakse NH_3 -lahust kuni NH_3 lõhna püsima jäämiseni ja edasi tilkhaaval NH_4Cl -lahust tekkinud $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sademe lahustumiseni. Saadud lahusele lisatakse 3 - 4 tilka uuritavat lahust. Soojendatakse. PO_4^{4-} -ioonide esinemise korral moodustub valge peenekristalliline MgNH_4PO_4 sade.

b) Saadud MgNH_4PO_4 sade pestakse NH_3 sisaldava veega. Pestud sade lahustada väheses hulgas 2 N HNO_3 -s. Saadud lahusest tõestatakse PO_4^{3-} -ioon ammooniummolübdäadi abil.

Kelnev PO_4^{3-} -ioonide sadestamine MgCl_2 -ga on vajalik nende eraldamiseks S^{2-} -, SO_3^{2-} -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, I^- -ja teistest ioonidest, mis segavad PO_4^{3-} -ioonide tõestamist $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ abil. Selle asemel võib ka osa esialgsest uuritavast lahusest, millele on lisatud mõni tilk kontsentreeritud HNO_3 , aurustada (tõmbekapis!) väikese koguseni ning tõestada seejärel PO_4^{3-} -ioonid saadud lahuses $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -ga.

8. Boorhappe anioonide tõestamine. 5 - 10 tilka analüsitavat lahust aurutatakse portselantiiglis kuivaks (või võetakse väike osa uuritavast tahkest ainest). Pärast jahtumist niisutatakse kuivjääki 2 - 3 tilga kontsentreeritud ~~vah~~velhappega (ettevaatlikult!), lisatakse 8 - 10 tilka etüül- või metüülalkoholi, segatakse hooliga klaaspulga abil ja süüdatakse põlema. Leegi värvumine roheliseks viitab boorhappe anioonide esinemisele.

§ 87. I rühma anioone sisaldavad ühendid
meditsiinis.

1. Väävelhape (Acidum sulfuricum). Väävelhape moodustub inimorganismis väävlit sisaldavate orgaaniliste ainete, valkude ja amiinohapete lagunemise tulemusena. Organism kasutab väävelhapet jämesooles valkude lagunemisel tekkivate fenoolide ja teiste mürgiste ainete kahjutuks tegemisel. Organismist eraldub väävelhape uriiniga väävelhappe sooladena.

Kliinilis-laboratoorses praktikas on väävelhappe soolade koguse määramine uriinis diagnostiliselt tähtis. Eraldunud koguse järgi saab otsustada bakterite mõjul soolestikus toimuvate valkude lagunemisprotsesside üle.

Kontsentreeritud väävelhappel on võime lagundada orgaanilisi ühendeid, tekitades raskeid põletushaavu nahal. Eriti ohtlik on ta sattumine silma. Väävelhappe sattumisel nahale on vaja viivitamatult pesta kahjustatud koht suure hulga veega ja seejärel sõõgisoodalahusega. Väävelhappe imepisikeste tilkade olemasolu õhus udu kujul kutsub esile köha ja kopsude haigestumise. Tööruumide õhus lubatud H_2SO_4 kontsentratsioon peab olema alla $0,002 \text{ mg/dm}^3$.

2. Väävlishape (Acidum sulfurosum). Väävlishape on ebapüsiv ühend, mis esineb ainult vesilahuses. Vääveldioksiid SO_2 on värvusetu, terava lõhnaga gaas, ärritab limaskesta, kutsub esile hingeldamise ja suurte kontsentratsioonide korral teadvuse kaotuse. 1 - $1,3 \text{ mg } SO_2$ sisaldumine 1 dm^3 õhus on juba elukardetav. Kroonili-

ne mürgitus vähelveldioksiidiga tekitab isutuse, hingamisteede haigestumise ja häirib seedeorganite tööd. Tõõrumeide õhus lubatud SO_2 kontsentratsioon peab olema alla $0,02 \text{ mg/dm}^3$. SO_2 on desinfitseerivate omadustega, ta on võimaline hävitama paljusid mikroorganisme. Teda kasutatakse hallitusseente hävitamiseks niisketes keldriruumides, puidust vaatides ja tünnid.

3. Fosforhape (Acidum phosphoricum). Fosforhape inimese organismis võtab osa peaaegu kõikidest põhilistest ainevahetusprotsessidest (valgud, rasvad, süsivesikud, vitamiinid). Fosforhappe kaltsiumi ja magneesiumi soolad esinevad peamiselt luudes ja teistes tugikudedes, kaaliumi ja naatriumi soolad aga veres ja koevedelikes, täites puhverüsteemi osa kudedes konstantse pH säilitamisel.

Täiskasvanud inimese uriiniga ööpäevas eralduv fosforhappe hulk (arvutatuna difosforpentoksiidina) on ligikaudu 3 g. Fosforhappe ühendid, mis saadakse ühe vesiniku aatomi asendamisel orgaanilise radikaaliga, on tähtsad mitmesugustes biokeemilistes protsessides.

Organismi mitteküllaldane varustatus fosfori ühenditega kutsub esile raskeid haigestumisi.

Fosforhape leiab kasutamist ravimpreparaadina samadel juhtudel, mil kasutatakse lahjendatud soolhapet.

4. Süsihape (Acidum carbonicum). Süsihapet ei tunda vabal kujul, ta esineb ainult vesilahuses. Süsinikdioksiid CO_2 moodustub organismis orgaaniliste ainete oksüdatsioonil veres leiduva hapniku toimel. Süsinikdioksiid lahustub veres,

verega kantakse kopsudesse, mille kaudu eraldubki organismist. Ööpäeva jooksul hingab täiskasvanud inimene välja umbes $0,5 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$.

Süsihape koos naatrium- ja kaaliumvesinikkarbonaatidega moodustab nn. puhversüsteemi, mis koos teiste vere puhversüsteemidega võib organismis mõnede vabade hapete või aluste tekkimise korral toimida vastassuunaliselt vesinikioonide kontsentratsiooni muutusele. Süsinikdioksiidisaldus õhus kuni 3 % ei avalda inimorganismile kahjustavat toimet, täheldatakse ainult hingamise kiirenemist. 10%-lise sisalduse puhul aga tekib teadvuseta olek ja surm, 20%-line CO_2 kontsentratsioon õhus aga tekitab eluliste tsentrite halvatuse mõne sekundi jooksul.

Hapniku segu süsinikdioksiidiga (6 %) kasutatakse meditsiinis mürgistusjuhtudel esineva hingamistakistuse korral.

5. Oblikhape (Acidum oxalicum). Oblikhape ja ta soolad on mürgised. Koos teiste orgaaniliste hapetega kuulub ta uriini koostisse. Organismis moodustub oblikhape oblik- või sidrunhappe sooladest, mida sisaldab toit, ja samuti süsivesikute mittetäieliku oksüdatsiooni tulemusena. Täiskasvanud inimese ööpäevases uriinis sisalduv oblikhappe hulk on väljendatav milligrammides, mõnede organismi patoloogiliste seisundite korral (suhkruhaigus, kollatõbi) eraldub ööpäevase uriiniga kuni 1,5 g oblikhapet. Oblikhappe soolad võivad moodustada neerukive.

6. Boorhape (Acidum boricum). Boorhape pole eriti mürgine, on nõrgalt desinfitseerivate omadustega, ei ärrita kude-

sid ega kalgsenda valke. Kasutatakse antiseptilise vahendi-
na salvides ja pulbrites ning 2-4 %-lise vesilahussna de-
sinfitseerimisel, samuti silmatilkadena.

7. Tiovhävelhape (Acidum thiosulfuricum). Vaba tio-
vhävelhape $H_2S_2O_3$ on ebapüsiv. Tema soolad, mida nimeta-
takse tiosulfaatideks, on püsivamad. Praktikas leiab kasu-
tamist naatriumtiosulfaat (Natrium thiosulfuricum) ehk naat-
riumhüposulfit (Natrium hyposulfurosum). Naatriumtiosulfaa-
dil on antitoksiline, organismi tundlikkust vähendav ja põ-
letikuliste protsesside arengut pidurdav toime. Välispidi-
selt kasutatakse parasitaarsete nahahaiguste ja sügeliste
raviks. Veenisiseseks süstimiseks kasutatakse 10-30 %-list
lahust allergiliste haiguste, liigestepõletiku, närvivalu-
de ja kroonilise alkoholismi ravil. $Na_2S_2O_3$ süstimine kutsub
esile mõnede amiinohapete (glutatioon) sisalduse tõusu ve-
res, maksas ja põrnas. Organismi viidud naatriumtiosulfaa-
dist eraldub 70 - 80 % uriiniga, 20 - 30 % oksüdeerib or-
ganism sulfaadiks. Veres aga redutseeritakse $Na_2S_2O_3$ osali-
selt väävelvesinikuks. 25 %-list lahust kasutatakse süstimis-
eks hüpertoonilise lahusena (vähendab vererõhku). Antitok-
silise ühendina kasutatakse mürgistuste korral arseeniga,
raskemetallidega (elavhõbedaga, pliiga, talliumiga; moo-
dustuvad mittemürgised metallsulfiidid), klooriga, broomiga,
joodiga ja sinihappega (viimasel juhul tekivad vähem mürgi-
sed ühendid). $Na_2S_2O_3$ on vähe mürgine ühend. Veenisisese-
seks süstimiseks võib kasutada puhast $Na_2S_2O_3$ kuni 1 g 1 kg
kehakaalu kohta (küülikud taluvad koguseid 4,5 - 5 g $Na_2S_2O_3$
1 kg kehakaalu kohta ilma märgatavate muutusteta).

XV p e a t ü k k .

ANIOONIDE II RÜHM.

Cl^- -kloriidioonid,

Br^- -bromiidioonid,

I^- -jodiidioonid,

S^{2-} -sulfiidioonid.

§ 88. Rühma iseloomustus.

II rühma anioonid sadestuvad Ag^+ -ioonide toimel lämmastikhappelises keskkonnas, sest nende hõbeda soolad ei lahustu lahjendatud HNO_3 -s.

III rühma anioonide ning SO_4^{2-} -ioonide hõbeda soolad lahustuvad vees ja I rühma teiste anioonide hõbeda soolad lahustuvad HNO_3 -s.

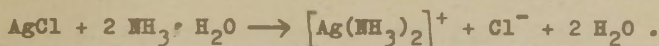
Järelikult on II rühma anioonide rühmareaktiiviks AgNO_3 lahjendatud HNO_3 juuresolekul.

II rühma anioonide baariumi soolad on vees lahustuvad. Seega, erinevalt I rühma anioonidest, ei sadestu II rühma anioonid BaCl_2 toimel.

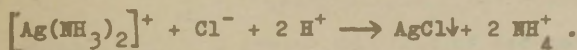
§ 89. Kloriidioonide tõestusreaktsioonid.

Kloriidioonid on vesinikkloriidhappe (soolhappe) HCl anioonideks. Kloriididest on vees raskesti lahustuvad AgCl , CuCl , Hg_2Cl_2 ja PbCl_2 , samuti vismuti, antimoni ja tina aluselised soolad. Ülejäänud kloriidid lahustuvad vees hästi.

1. Hõbenitraat AgNO_3 annab Cl^- -ioonidega valge mahu- ka sademe AgCl , mis ei lahustu vees ega hapetes. AgCl lahustub NH_3 -lahuse toimel kompleksühendi tekkimise tõttu:

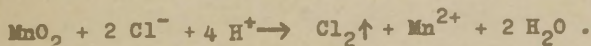


Lahuse hapustamisel sadeneb uuesti AgCl :



AgCl lahustub ka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel. Selles ei lahustu AgBr ja AgI . Viimast asjaolu kasutatakse Cl^- -ioonide eraldamiseks Br^- - ja I^- -ioonidest.

2. Oksüdeerijad KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3 , MnO_2 jt. oksüdeerivad happelises keskkonnas Cl^- -ioonid vabaks klooriks. Niiteks oksüdeerimisel MnO_2 -ga on reaktsioonivõrrand järgmine:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse veidi tahket MnO_2 ja 1 - 2 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 -lahust ning soojendatakse. Kui lahuses esinevad Cl^- -ioonid, eraldub gaasiline Cl_2 , mis avastatakse

lõhna või katseklaasi avale lähendatud märke joodtärklispa-
beri siniseks värvumise järgi.

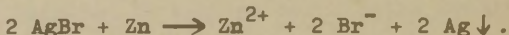
Antud tingimustes oksüdeeruvad ka Br^- ja I^- -ioonid va-
baks broomiks ja joodiks.

§ 90. Bromiidioonide tõestusreaktsioonid.

Bromiidioonid on vesinikbromiidhappe HBr anioonideks.
Vesinikbromiidhappe sooladest - bromiididest - on vees la-
hustumatud AgBr , CuBr , Hg_2Br_2 ja PbBr_2 .

1. Hõbenitraat annab Br^- -ioonidega AgBr kollaka sade-
me, mis ei lahustu HNO_3 -s. Sade lahustub halvasti NH_3 -lahu-
ses ega lahustu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahuses.

AgBr laguneb tsingitolmu toimel 2 N H_2SO_4 -lahuse juu-
resolekul:



Tekkiv hõbe eraldub musta sademena, Br^- -ioonid aga lä-
hevad lahusesse. Analoomiliselt käituvad ka teised hõbeda
halogeniidid.

2. Kloorivesi oksüdeerib Br^- -ioonid vabaks Br_2 -ks:



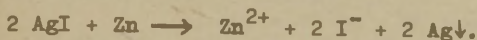
Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilka uuritavat lahust
hapustatakse mõne tilga 2 N H_2SO_4 -lahusega ja lisatakse 1 -
2 tilka kloorivett ning mõni tilk kloroformi. Bromiidiooni-
de esinemise korral värvub kloroformikiht saadud segu lok-
sutamisel katseklaasis punakaspruuniks, kuna orgaanilises la-
hustis lahustub broom paremini kui vees.

§ 91. Jodiidioonide tõestusreaktsioonid.

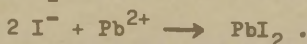
Jodiidioonid on vesinikjodiidhappe HI anioonideks. Jodiididest on vees lahustumatud AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 ja CuI .

1. Höbenitraat annab jodiidioonidega reageerides AgI kollase sademe, mis ei lahustu HNO_3 -s, NH_3 -lahuses ega $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -s.

AgI , samuti nagu AgCl ja AgBr , laguneb tsingitolmu toimel $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ juuresolekul:

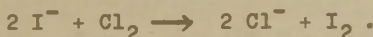


2. Plii lahustuvad soolad, näiteks $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, annavad I^- -ioonidega kollase PbI_2 sademe:

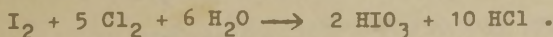


PbI_2 sade lahustub kuumutamisel vees, kuid jahtumisel sadestub PbI_2 uuesti läikivate kullakarva kristallidena (võrdle Pb^{2+} tõestusreaktsiooni).

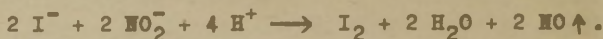
3. Kloorivesi oksüdeerib I^- -ioonid vabaks I_2 -ks:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilka uuritavat lahust hapustatakse $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ -lahusega, lisatakse veidi kloroformi ja 1 - 2 tilka kloorivett ning loksutatakse. I^- -ioonide esinemise puhul värvub kloroformikiht violetseks. Kloorivee liia lisamine muudab lahuse värvusetuks, kuna I_2 oksüdeerub joodhappeks HIO_3 :



4. Kaaliumnitrit KNO_2 oksüdeerib I^- -ioonid happelises keskkonnas vabaks joodiks:



Reaktsiooni teostamine. Võetakse mõned tilgad uuritava lahust, hapustatakse 2 N H_2SO_4 -lahusega ning lisatakse 2 - 3 tilka KNO_2 ja 1 - 2 tilka tärkliselahust. I^- -ioonide esinemise puhul omandab lahus sinise värvuse, mis on tingitud joodi ja tärklise adsorptsiooniühendi tekkimisest. KNO_2 ei oksüdeeriks Cl^- - ja Br^- -ioone.

§ 92. Sulfiidioonide tõestusreaktsioonid.

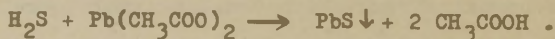
Sulfiidioonid on vesiniksulfiidhappe anioonideks.

1. Hõbenitraat tekitab S^{2-} -iooniga reageerides Ag_2S musta sademe, mis lahustub soojendamisel lahjendatud HNO_3 -s.

2. Lahjendatud happed (HCl , H_2SO_4) lagundavad paljusid sulfiide, kusjuures tekib gaasiline H_2S :



H_2S eraldumist saab kindlaks teha mädamunalõhna järgi, samuti $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -lahusega niisutatud paberi mustaks värvumise põhjal:



Reaktsiooni teostamine. Katseklaasis olevale lahusele lisatakse mõned tilgad 2 N HCl - või H_2SO_4 -lahust. Sulfiidioonide esinemise korral analüüsitava lahuses muudab eralduv H_2S katseklaasi avale lähendatud $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -lahusega immutatud paberi mustaks.

3. Naatriumpentatsüanoniitrosüülferraat(III) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ annab leeliseses keskkonnas sulfiidioonidega reageerides isoomuliku punakasvioletse värvuse, mis on tingitud kompleksühendi $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ tekkimisest.

§ 93. Anioonide S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} ja SO_4^{2-} segu analüüs.

Kui uuritav lahus sisaldab üheaegselt S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} ja SO_4^{2-} -ioone, siis tuleb rakendada süstemaatilist analüüsi, sest mõned nendest anioonidest segavad üksteise tõestamist. Süstemaatiline analüüs põhineb a) S^{2-} -ioonide sadestamisel CdCO_3 abil, kusjuures SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ja $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonid jäävad lahusesse; b) SO_3^{2-} ja SO_4^{2-} -ioonide sadestamisel strontsiumi soola abil, mis ei sadesta $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioone; c) SrSO_4 praktilisel mittelahustuvusel vees ning lahjendatud hapetes ja SrSO_3 lahustuvusel lahjendatud hapetes.

1. S^{2-} -ioonide tõestamine ja eraldamine. Aluselisele uuritava lahuse tilgale lisatakse tilk $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -lahust. Punakasvioletse värvuse tekkimine näitab S^{2-} -ioonide esinemist. Võetakse 5 - 10 tilka uuritavat lahust, lisatakse veidi tahket CdCO_3 ja loksutatakse. Sade eraldatakse tsentrifugimise teel ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, toimides lahusetilgasse $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -ga. Vajaduse korral lisatakse veel CdCO_3 ja loksutatakse uuesti katseklaasi sisu. Saavutanud täieliku sadestumise, eraldatakse kaadmiumsulfiidi, teisi kaadmiumi sooli ja CdCO_3 liiga sisaldav sade tsentrifugimise teel. Sademe kollane värvus kinnitab S^{2-} -ioonide esinemist.

2. $S_2O_3^{2-}$ tõestamine. 2 tilgale tsentrifugaadile (S^{2-} puudumise korral alglahusele) lisatakse 3 - 4 tilka 2N HCl-lahust ja soojendatakse. Valge või kollase hägu (vähävel) tekkimine ja SO_2 eraldumine näitab $S_2O_3^{2-}$ esinemist.

3. SO_3^{2-} ja SO_4^{2-} tõestamine. Ülejäänud tsentrifugaadile lisatakse $SrCl_2$ - või $Sr(NO_3)_2$ -lahust kuni sademe tekkimise lõppemiseni. Pärast hoolikat pesemist ($S_2O_3^{2-}$ -ioonide kõrvaldamiseks) loksutatakse sade ($SrSO_3$, $SrSO_4$ ja teised strontsiumi soolad) 3 - 4 tilga veega segamini ning jagatakse saadud hägune vedelik kahte ossa.

a) SO_3^{2-} -ioonide tõestamine. Ühele osale lisatakse 2-3 tilka 2 N HCl-lahust ja tilkhaaval I_2 -lahust. Viimase valastumine näitab SO_3^{2-} -ioonide esinemist.

b) SO_4^{2-} -ioonide tõestamine. Teisele osale lisatakse 2 tilka $BaCl_2$ -lahust (et saada raskemini lahustuv $BaSO_4$) ja 2 N HCl-lahust liias. Sademe mittelahustuvus selles näitab SO_4^{2-} -ioonide esinemist.

§ 94. II rühma anioonide segu analüüs.

1. S^{2-} -ioonide tõestamine. Leelistatud uuritava lahuse tilgale lisatakse tilk $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ -lahust. Puna'asvioletse värvuse tekkimine näitab S^{2-} -ioonide esinemist. S^{2-} -ioone võib tõestada ka uuritava lahuse hapustamisel eralduva H_2S järgi (vt. § 92).

2. S^{2-} -ioonide eraldamine. S^{2-} -ioonide esinemise korral lisatakse 8 - 10 tilgale neutraalsele või nõrgalt aluselisele lahusele 5 - 6 tilka $ZnSO_4$ -lahust ja soojendatakse.

Sade eraldatakse lahusest tsentrifuugimise teel ja kontrollitakse sadestumise täielikkust. Tsentrifugaati (1) analüüsitakse teiste II rühma anioonide kindlakstegemiseks.

3. Cl^- -ioonide tõestamine. 4 - 5 tilka tsentrifugaati (1) või S^{2-} -ioonide puudumisel alglahust hapustatakse 6 N HNO_3 -lahusega ja lisatakse AgNO_3 -lahust kuni täieliku sadestumiseni. Lahus sademega tsentrifuugitakse. Sade, mis võib sisaldada AgCl , AgBr ja AgI , pestakse ja loksutatakse tugevasti umbes 1 minuti vältel 10 - 12 tilga 12%-lise $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahusega. AgCl lahustub, AgBr ja AgI jäävad sademesse. Sade eraldatakse tsentrifuugimise teel. Tsentrifugaadile lisatakse 3 - 4 tilka KBr -lahust ja segatakse. AgBr rikkaliku hägu tekkimine näitab Cl^- -ioonide esinemist uuritavas lahuses.

4. Br^- ja I^- -ioonide tõestamine. 3 - 4 tilgale tsentrifugaadile (1) või S^{2-} -ioonide puudumisel alglahusele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N H_2SO_4 -lahust, mõni tilk kloroformi ja tilkhaaval kloorivett ning loksutatakse. I^- -ioonide esinemisel eraldub vaba I_2 ja värvib kloroformikihi violetseks. Br^- -ioonide manuluse korral tekib edasisel kloorivee lisamisel pärast I_2 violetse värvuse kadumist Br_2 punakaspruun värvus.

Br^- ja I^- -ioone saab tõestada ka nende hõbeda soolade sademest, mis jäi lahustumatuks pärast AgCl lahustamist $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel (vaata punkt 3). Sade pestakse ja Br^- ja I^- -ioonid viiakse tsingi ja vävelhappe abil lahusesse. Selleks lisatakse sademele 5 - 6 tilka 2 N H_2SO_4 ja veidi tsingitolmu ning segatakse klaaspulgaga ühe minuti vältel. Sade

eraldatakse tsentrifuugimise teel ja tsentrifugaadist tões-
tatakse Br^- ja I^- -ioonid klooriveega, nagu eespool kirjelda-
tud.

§ 95. II rühma anioone sisaldavad ühendid meditsiinis.

1. Vesinikkloriidhape ehk soolhape (Acidum hydrochlori-
cum). Soolhape kuulub maomahla koostisse (umbes 0,5 %) ja on
suure tähtsusega seedimisprotsessis. Soolhappe kontsentratsi-
oon terve inimese maomahlas on konstantne, selle kõrvalekal-
dumine normist aga osutab haiguslikule protsessile.

Kloorvesiniku ja soolhappe tootmise ja kasutamisea se-
tud tõusustasetevõtete õhus esineb gaasilist kloorvesinikku.
Kloorvesiniku lubatud kontsentratsiooniks õhus loetakse
 $0,01 \text{ mg/dm}^3$. Kloorvesiniku kontsentratsiooni suurenemine kuni
 $0,05 \text{ mg/dm}^3$ põhjustab limanahkade ärritust ja hingeldamist.
Krooniline mürgitus väikeste gaasilise kloorvesiniku hulka-
dega avaldub kõigepealt hammaste lagunemises.

2. Bromiidid. Bromiidid avaldavad mõju kesknärvisüste-
mile. Meditsiinis kasutatakse neid rahustavate vahenditena.

3. Jodiidid. Jodiidid on olulise tähtsusega ainevahe-
tuse reguleerimisel. Neid leidub inimese ja loomade mitme-
tes elundites joodi orgaaniliste ühendite kujul. Kõige roh-
kem on joodi kilpnäärmes. Joodi vähesus organismis on struu-
ma tekkimise põhjuseks. Jodiidioonid satuvad organismi taim-
se päritoluga toiduainetega ja merekaladega.

NaI ja KI kasutatakse meditsiinis ravimpreparaatidena.

4. Vesiniksulfiidhape (Acidum sulfuratum). Vesiniksulfiidhape on tuntud väga lahjades lahustes. Vesiniksulfiid moodustub organismis valkainete lagunemisel. Ta on väga mürgine. Vesiniksulfiidi suurte koguste sissehingamisel võib silmapilkselt saabuda minestusseisund või isegi surm hingamiskeskuse paralüüsi tõttu. Vesiniksulfiidi suurim lubatud kontsentratsioon tööstusettevõtete õhus on $0,01 \text{ mg/dm}^3$.

Lahustunud vesiniksulfiidi sisaldavat allikavett kasutatakse meditsiinipraktikas mitmesuguste haiguste ravimisel.

XVI p e a t ü k k .

ANIOONIDE III RÜHM.

NO_3^- -nitraatioonid,

NO_2^- -nitritioonid,

CH_3COO^- -atsetaatioonid.

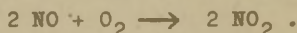
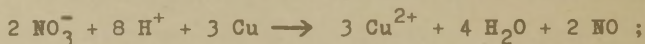
§ 96. Rühma iseloomustus.

III rühma anioonide soolad, kaasa arvatud ka hõbeda ja baariumi soolad, on vees hästi lahustuvad. Rühmareaktiivi III rühma anioonidele ei ole.

§ 97. Nitraatioonide tõestusreaktsioonid.

Nitraatioonid on lämmastikhappe HNO_3 anioonideks. Kõik HNO_3 soolad - nitraadid -, välja arvatud vismuti ja elavhõbeda aluselised soolad, on vees lahustuvad. Seetõttu kasutatakse NO_3^- -ioonide tõestamiseks peaaegu eranditult oksüdatsioonireaktsioone, millest need ioonid osa võtavad.

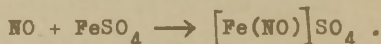
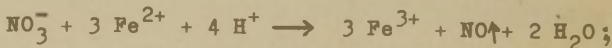
1. Metalliline vask vähelhappe juuresolekul redutseerib nitraadid lämmastikoksiidini NO , mis õhuhapniku toimel oksüdeerub kiiresti NO_2 -ks:



Reaktsiooni teostamine. Katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka uuritavat lahust, lisatakse 1 - 2 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 ja tüki metallilist vaske. Katseklaasi soojendatakse veevannil. Pruuni gaasi (NO_2) eraldumine, mis on hästi nähtav valge paberi foonil, näitab NO_3^- -ioonide olemasolu lahuses.

Enne vaatlemist tuleb veenduda, et reaktsioon ei kulge liiga tormiliselt!

2. Raud(II)sulfaat FeSO_4 redutseerib lämmastikhappe ja ta soolad lämmastikoksiidini:



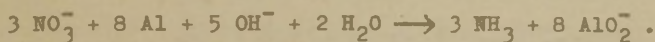
Reaktsiooni teostamine. Uuriklaasile kantakse 2 - 3 tilka uuritavat lahust, nõõpnõelapeasuurune FeSO_4 kristall ja

lisatakse tilk kontseentreeritud H_2SO_4 . FeSO_4 kristallikese tumer pruuni värvusega rõnga moodustumine, mille tekkimine on tingitud kompleksühendi $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ moodustumisest, viitab NO_3^- -ioonide olemasolule lahuses.

Jodiidid ja bromiidid segavad seda reaktsiooni, sest nende esinemise puhul lahuses eralduvad vaba I_2 ja vaba Br_2 , mis tekitavad samasuguse värvusega rõngaid. Uuritav lahuse ei tohi sisaldada ka $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioone.

NO_2^- -ioonid annavad samasuguse reaktsiooni, kusjuures reaktsioon kulgeb lahjendatud H_2SO_4 ja isegi CH_3COOH toimel.

3. Redutseerimine ammoniaagiks. Metalliline alumiinium redutseerib nitraadid NaOH juuresolekul ammoniaagiks:



Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 5 N NaOH -lahust ja tükike metallilist alumiiniumi. Katseklaas suletakse vatitopiga (mitte väga tihedalt), et kinni pidada leelisepritsmeid, mida eralduv gaas endaga kaasa viib. Vatitopi peale paigutatakse tükike niisket punast lakmuspaberit ning lastakse mõni minut seista. Reaktsiooni kiirendamiseks soojendatakse katseklaasi veevannil. Eralduv ammoniaak värvib lakmuspaberi siniseks.

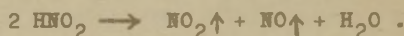
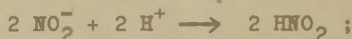
NO_3^- -ioonide tõestamist selle reaktsiooni abil segavad NH_4^+ -ioonid, mis tuleb enne reaktsiooni teostamist leelisega keetmise teel lahusest kõrvaldada. Sama reaktsiooni annavad ka NO_2^- -ioonid. Reaktsiooni ei sega I^- ja Br^- -ioonid.

§ 98. Nitritioonide tõestusreaktsioonid.

Nitritioonid on lämmastikushappe HNO_2 anioonideks. Nitritid lahustuvad hästi vees. Teistest vähem lahustub hõbenitrit AgNO_2 , kuid ka tema lahustub kergesti soojendamisel.

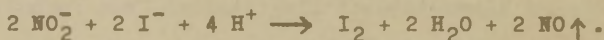
NO_2^- -ioonid annavad kõiki eespool kirjeldatud NO_3^- -ioonidele iseloomulikke reaktsioone. NO_2^- -ioonide eristamiseks NO_3^- -ioonidest saab kasutada järgmisi reaktsioone.

1. Happed lagundavad kõiki nitriteid, kusjuures tekib pruun gaas NO_2 :



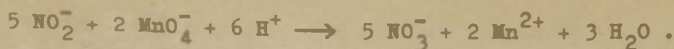
Reaktsiooni teostamine. Katseklaasi võetakse mõni tilk uuritavat lahust ja lisatakse 2 - 3 tilka 6 N H_2SO_4 -lahust. NO_2^- -ioonide olemasolu puhul lahuses eraldub pruun gaas NO_2 , mis on hästi nähtav valge paberi foonil.

2. Kaaliumjodiid KI oksüdeerub nitritite toimel lahjendatud H_2SO_4 manulusel vabaks joodiks:



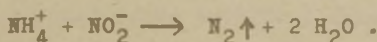
Reaktsiooni teostamine. Katseklaasi võetakse mõned tilgad uuritavat lahust, lisatakse 2 - 3 tilka 2 N H_2SO_4 -lahust, 2 - 3 tilka KI-lahust ja 1 - 2 tilka tärkliselahust või kloroformi. NO_2^- -ioonide esinemise puhul lahuses eraldub vaba jood, mis värvib tärkliselahuse siniseks või kloroformikihi violetseks.

3. KMnO_4 oksüdeerib nitritioonid nitraatioonideks:



Reaktsiooni teostamine. 5 - 6 tilka uuritavat lahust hapustatakse 2 - 3 tilga 2 N H_2SO_4 -lahusega, soojendatakse ja lisatakse 1 - 2 tilka KMnO_4 -lahust. KMnO_4 -lahuse valastumine näitab NO_2^- -ioonide olemasolu lahuses. Valastumist põhjustavad ka teised redutseerijad (näit. S^{2-} -, SO_3^{2-} -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -, I^- - ja Br^- -ioonid). Aluselises keskkonnas kaaliumpermanganaat NO_2^- -ioonide toimel ei redutseeru.

4. NO_2^- eemaldumine. NO_2^- - ja NO_3^- -ioonide koosenemisel tuleb enne NO_3^- -ioonide tõestamist eemaldada lahusest NO_2^- -ioonid. Selleks kuumutatakse analüüsitavat lahust tahke NH_4Cl või $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ga. Seejuures toimub reaktsioon:



Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale nitritit sisaldavale lahusele lisatakse tahket NH_4Cl kuni küllastatud lahuse saamiseni ja kuumutatakse 5 - 7 minutit veevannil.

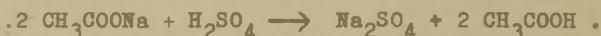
Enne NO_3^- -ioonide tõestamist kontrollitakse NO_2^- -ioonide kõrvaldamise täielikkust. Osa lahust hapustatakse 2 N H_2SO_4 -lahusega, lisatakse KI -lahust ja kloroformi. Kui vaba I_2 ei eraldu, on NO_2^- -ioonid eemaldatud.*

* Kuna NO_3^- -ioonide tõestamist võib segada lahusesse jäänud NH_4^+ -ioonide liig, tuleb need ioonid enne vastava reaktsiooni teostamist samuti eemaldada harilikul viisil, näiteks keetmisel leelise manulusel.

§ 99. Atsetaatioonide tõestusreaktsioonid.

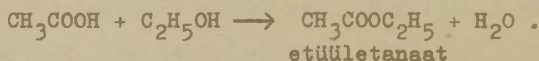
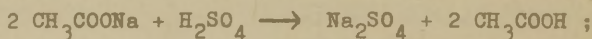
Atsetaatioonid on etaanhappe CH_3COOH anioonideks. Etan-
happe soolad - etanaadid - lahustuvad peaaegu kõik ker-
gesti vees. Teistest vähem lahustub hõbeetanaat ning raske-
sti lahustuvad mõned aluselised soolad, näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$
ja $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

1. Väävelhappe H_2SO_4 tõrjub etanaatidest välja vaba
 CH_3COOH , mis lendub soojendamisel:



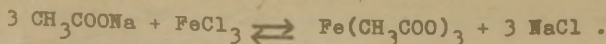
Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahu-
sele lisatakse sama hulk 2 N H_2SO_4 -lahust. Vedelikku soojen-
datakse veevannil. CH_3COOH avastatakse iseloomuliku lõhna
järgi.

2. Etanool (=etüülalkohol) moodustab etaanhappega etüül-
etanaadi:

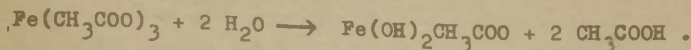


Reaktsiooni teostamine. Mõnele tilgale uuritavale la-
husele lisatakse 3 - 4 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 ja 2 - 3
tilka etanooli. Segu soojendatakse 1 - 2 minuti vältel vee-
vannil. CH_3COO^- -ioonide esinemise puhul lahuses moodustub
etüületanaat, mida on lihtne kindlaks teha meeldiva puuvil-
jalõhna järgi.

3. Raud(III)kloriid FeCl_3 moodustab etanaadiga reagee-
rimisel raudetanaadi:



Lahuse lahjendamisel veega ja soojendamisel sadestub aluseline sool:



Reaktsiooni teostamine. Mõnele tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka FeCl_3 -lahust. Punakaspruuni värvuse tekkimine viitab $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ moodustumisele ja CH_3COO^- -ioonide esinemisele lahuses. Lahust lahjendatakse veega 2 - 3 korda ja soojendatakse. Tekib punakaspruun sade.

Lahus peab olema neutraalne ega tohi sisaldada anioone, mis sadestavad Fe^{3+} -ioone: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} jne. Viimased tuleb BaCl_2 abil välja sadestada. Peavad puuduma ka I^- -ioonid, sest nad oksüdeeruvad FeCl_3 toimel vabaks joodiks ja annavad lahusele punakaspruuni värvuse. I^- -ioonid eemaldatakse sadestamisel AgNO_3 -ga.

§ 100. III rühma anioonide segu analüüs.

1. NO_2^- -ioonide tõestamine. Mõnele tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 6 N CH_3COOH -lahust ja 1 - 2 tilka KMnO_4 -lahust. KMnO_4 -lahuse valastumine osutab NO_2^- -ioonide esinemisele.

2. NO_2^- -ioonide eemaldamine. 8 - 10 tilgale analüsitavale lahusele lisatakse tahket NH_4Cl kuni küllastunud lahuse saamiseni ning soojendatakse 5 - 7 minutit veevannil. Lahuse eri osas kontrollitakse NO_2^- -ioonide eemaldamise täielikkust kas KI - või KMnO_4 -lahusega.

Lahus sademega tsentrifuugitakse. Tsentrifugaati kasutatakse NO_3^- ja CH_3COO^- -ioonide tõestamiseks.

3. NO_3^- -ioonide tõestamine. Mõni tilk tsentrifugaati või NO_2^- -ioonide puudumisel analüüsitavat lahust kantakse uuriklaasile, lisatakse FeSO_4 kristallike ja 1 - 2 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 . Pruuni rõnga moodustumine FeSO_4 kristallikese ümber osutab NO_3^- -ioonide esinemisele.

4. CH_3COO^- -ioonide tõestamine. Mõnele tilgale tsentrifugaadile või NO_2^- -ioonide puudumisel analüüsitavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka FeCl_3 -lahust ja soojendatakse veevannil. $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ punakaspruuni sademe moodustumine viitab CH_3COO^- -ioonide esinemisele.

Kontrollreaktsioon teostatakse etanooliga kontsentreeritud H_2SO_4 juuresolekul.

II ja III rühma anioonide üldreaktsioonid on toodud tabelis 11.

§ 101. III rühma anioone sisaldavad ühendid meditsiinis.

1. Lämmastikhape (Acidum nitricum). Kontsentreeritud lämmastikhape ja ta soolad lagunevad kuumutamisel, eraldades mitmesuguseid lämmastikoksiide. Enamik lämmastikoksiide on väga mürgised. Õhk, mis sisaldab $0,5 \text{ mg/dm}^3$ lämmastikoksiide, võib ühe tunni jooksul põhjustada ohtliku mürgituse. Kroonilise mürgituse puhul lämmastikoksiididega tekib vereskõhimine, hingamisteede katarr, südamepekslemine ja hammaste lagunemine.

Rühmad ja nende iseloomustus	Anioonid	Hõbeda soolad		H_2SO_4 toimel eralduvad gaasid	Reaktsioon $KMnO_4$ - ja I_2 -lahusega
		Valem, värvus	Lahustuvus		
II anioonide rühm. Baariumi soolad lahustuvad vees. Hõbeda soolad ei lahustu vees ega hapetes	Cl^-	$AgCl$, valge	Lahustub lahj. NH_3 -lahuses	Konts. H_2SO_4 toimel $HCl \uparrow$	Valastab $KMnO_4$ happelises keskkonnas soojendamisel
	Br^-	$AgBr$, kollakasvalge	Lahustub konts. NH_3 -lahuses	Konts. H_2SO_4 toimel $HBr \uparrow + Br_2$	Valastab $KMnO_4$ happelises keskkonnas
	I^-	AgI , kollane	Ei lahustu NH_3 -lahuses	Konts. H_2SO_4 toimel I_2	Valastab $KMnO_4$ happelises ja aluselises keskkonnas
	S^{2-}	Ag_2S , must	Lahustub lahj. HNO_3 -s keetmisel	2 N H_2SO_4 toimel $H_2S \uparrow$	Valastab $KMnO_4$ happelises ja aluselises keskkonnas, valastab I_2 -lahuse
III anioonide rühm	NO_3^-	-	-	Konts. H_2SO_4 toimel $NO_2 \uparrow$	-
	NO_2^-	-	-	2 N H_2SO_4 toimel $NO_2 \uparrow$	Valastab $KMnO_4$ happelises keskkonnas
	CH_3COO^-	-	-	Soojendamisel CH_3COOH	-

Lämmastikoksiidide maksimaalne lubatav hulk tööstus-
ettevõtete õhus on $0,005 \text{ mg/dm}^3$.

2. Lämmastikushape (Acidum nitrosum). Lämmastikushape
ja ta soolad eraldavad lagunemisel lämmastikoksiide.

Lämmastikushappe soolad - nitritid - on mürgised.

3. Etaanhape (Acidum aceticum). Etaanhapet ja ta soo-
li kasutatakse dermatoloogias ravipreparaatide koostises.

XVII p e a t ü k k .

TAHKE AINE ANALÜÜSI ÜLDINE KÄIK.

§ 102. Eelkatsed ja -vaatlused.

Tahke aine analüüsil tuleb tähelepanu pöörata proovi
osakeste värvusele. Kui proovis on näiteks siniseid kristal-
le, siis võib eeldada, et ta sisaldab vase sooli, roosad
kristallid näitavad mangaani soolade esinemist jne.

Mingeid lõplikke järeldusi niisuguste vaatluste põhjal
teha ei või, kuid analüüsi läbiviimisel võivad vaatluste tu-
lemused osutada tõhusat abi.

Analüüsitav pulbriline aine jaotatakse kolme ossa, mil-
lest ühte kasutatakse katioonide tõestamiseks ja teist an-

ioonide tõestamiseks. Kolmandat osa kasutatakse eelkatseteks, samuti aga ka varumaterjalina vajaduse korral analüüsi tulemuste kontrollimiseks.

Enne proovi süstemaatilise analüüsi läbiviimist on otstarbekas selle omaette osadega teostada rida eelkatseid. Anioonide tõestamisel teostatavaid eelkatseid on eespool juba kirjeldatud. Seepärast vaadeldakse alljärgnevalt ainult katioonide tõestamisega seotud eelkatseid ning põhiliselt leegi värvimise reaktsioone.

Leegi värvimise reaktsioonidel kasutatav kroomnikkeltraat puhastatakse HCl-isse kastmise ja gaasipõleti leegis tugeva kuumutamise teel. Puhta traadi otsaga võetakse veidi uuritavat tahket ainet, viiakse see põleti leeki ja vaadeldakse leegi värvust. Erinevad katioonid annavad seejuures leegile erineva värvuse (vt. tabel 12).

T a b e l 12.

Leegi värvus	Tõenäoliselt esinev metall	Leegi värvus	Tõenäoliselt esinev metall
Kollane (ei ole nähtav läbi sinise klaasi)	Na	Telliskivi-punane	Ca
		Karmiinpunane	Sr
		Kollakas-roheline	Ba
Violetne (läbi sinise klaasi paistab purpur-punasena)	K	Roheline	Cu, Bi
		Helesinine	Cu, Pb, As, Sb

Tuleb silmas pida, et leegi värvumise reaktsioonid õnnestuvad küllalt hästi ainult puhaste ainete uurimisel.

Segude analüüsimisel võivad leegi erinevad värvused üksteist maskeerida. Tulemuste tõlgendamisel on seetõttu tarvis olla härmiselt ettevaatlik.

§ 103. Katioonide tõestamine.

Analüüsi on otstarbekas alustada katioonide tõestamisest, kuna mõnede katioonide esinemise kaudu võib konstateerida mitmete anioonide puudumist ja kergendada seega edaspidist tööd.

Et analüüsi läbiviimisel kasutatakse peamiselt reaktsioone lahustes, siis tuleb uuritav aine kõigepealt lahustada.

Proovi lahustamine. Väikeste ainehulkadega tehtavate katsete abil valitakse sobiv lahusti.

1. Lahustamine vees. Lahusti valimist alustatakse vees lahustuvuse prooviga. Väga väikest hulka uuritavat ainet töödeldakse koonilises katseklaasis pidevalt segades 15 - 20 tilga destilleeritud veega. Vajaduse korral soojendatakse vedelikku 2 - 3 minutit veevannil.

2. Lahustamine hapetes. Kui aine ei lahustu vees või lahustub osaliselt, siis proovitakse teda lahustada hapetes. Selleks toimitakse järgmiselt:

a) Väikest ainekogust töödeldakse katseklaasis segades 2 N HCl-iga. Jälgitakse, kas seejuures eraldub gaase (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2), mida on tarvis arvestada anioonide tõestamisel. Kui aine toatemperatuuril ei lahustu, siis soojendatakse vedelikku. Kui ta ka sel juhul täielikult

ei lahustu, asendatakse lahjendatud hape kontsentreeritud happega.

b) Sõltumatult eelmise katse tulemustest soojendatakse teist ainekogust 6 N HNO_3 -ga.

c) Kui aine ei lahustu HCl -is ega ka HNO_3 -s, proovitakse selle lahustumist nende hapete segus (s. t. kuningvees) soojendamisel.

Enamik vees lahustumatuid aineid lahustub juba lahjendatud HCl toimel. Lämmastikhape kui tugev oksüdeerija lahustab mitmeid aineid, mis ei lahustu HCl -is. Näisugused on näiteks IV rühma katioonide sulfiidid CuS , PbS jne. Kuningvesi, mis on tugevam oksüdeerija kui HNO_3 , lahustab mõningaid aineid, mis kummaski happes eraldi võetult ei lahustu (näiteks HgS). Lahustamiseks võetakse umbes 20-30 mg uuritavat ainet. Pole otstarbekohane kasutada aine suurikoguseid, kuna töötamine seejuures saadavate suuremahuliste sademetega on tülikas ja aegaviitev. Lahustamisel tuleb vältida happe suurt liiga.

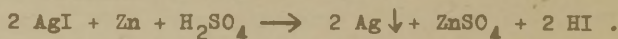
Kui aine lahustatakse lämmastikhappes või kuningvees, siis on vaja viimaste liig eemaldada, kuna nad muidu oksüdeeriks H_2S vähvliks ja teeksid seega võimatuks IV rühma katioonide sadestamise vesiniksulfiidiga. Selleks valatakse lahus tiiglisse, lisatakse paar tilka kontsentreeritud HCl ja aurustatakse veevannil peasegu kuivaks (tõmbekapp!). Seejärel lahustatakse jääk 20 - 30 tilgas vees soojendamisel.

3. Hapetes lahustumatute ainete lahustamine. Hapetes lahustumatute ainete hulka kuuluvad hõbehalogeniidid AgCl ,

AgBr ja AgI, raskesti lahustuvad sulfaadid BaSO₄, SrSO₄, (CaSO₄) ja PbSO₄, mõned looduslikud või sademete kuumutamisel tekivad oksiidid, nagu Al₂O₃, Cr₂O₃ ja Fe₂O₃, samuti SnO₂ ja SiO₂. Siia kuuluvad ka paljud silikaadid, väkvel, süsi jt.

Kahe esimese ühendite rühma lahusesse viimine on suhteliselt lihtne.

AgCl lahustatakse NH₃-lahuses. Seejuures tekib komplekssool [Ag(NH₃)₂]Cl, mis laguneb lahuse hapestamisel HNO₃-ga. AgBr ja AgI saab lagundada metallilise tsingi tikikese ja väkvelhappega soojendamise teel, näiteks:

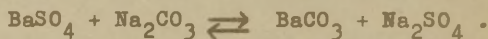


Seejuures tekivad must metallilise hõbeda sade lahustatakse, soojendades 6 N HNO₃-lahuses. Ag⁺-ioonid tõestatakse vastavate iseloomulike reaktsioonide abil.

I⁻ ja Br⁻-ioonid tõestatakse tsingiga töötlemisel saadud lahuses vastavate tõestusreaktsioonide abil.

Raskesti lahustuvatest sulfaatidest lahustub PbSO₄ 30%-lises ammooniumatsetaadilahuses. Pb²⁺-ioonid tõestatakse saadavas lahuses K₂CrO₄ abil.

BaSO₄, SrSO₄ ja CaSO₄ keedetakse kontsentreeritud Na₂CO₃-lahusega. Sel teel muudetakse sulfaadid vastavateks karbonaatideks, näiteks:

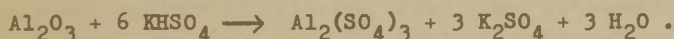


Reaktsiooni pöörduvuse tõttu tuleb soodalahust mitu korda vahetada, teda sademelt ettevaatlikult ära valades ja värsega asendades. Seejuures eemaldatakse suurem osa

reaktsioonil tekkinud Na_2SO_4 , mille tõttu reaktsiooni tasakaal rikutakse ja uued BaSO_4 kogused lähevad üle BaCO_3 -ks.

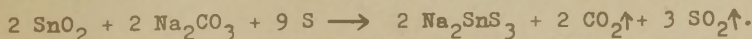
Lahustamise käik. Sadet soojendatakse mõni minut keeval veevannil (veel parem on keeta portselantiiglis) 20 tilga Na_2CO_3 küllastunud lahusega, katseklaasi sisu aegajalt hästi segades. Pärast tsentrifuugimist valatakse tsentrifugaat ära, sadet aga töödeldakse uuesti samal viisil Na_2CO_3 -lahusega. Olles seda operatsiooni 2 - 3 korra korranud, pestakse sadet hoolikalt kuuma destilleeritud veega ja lahustatakse ta siis soojendamisel 3 - 5 tilgas 2 N CH_3COOH -lahuses. Lahuses tõestatakse Ba^{2+} -, Sr^{2+} - ja Ca^{2+} -ioonid vastavate reaktsioonide abil.

Lahustumatuid oksiide (Al_2O_3 ja Fe_2O_3) saab lahusesse viia KHSO_4 -ga sulandamise teel, mille puhul tekivad vastavad sulfaadid, näiteks:

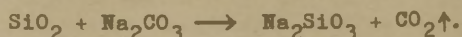


Väike hulk uuritavat ainet segatakse hoolikalt umbes 12 korda suurema hulga KHSO_4 -ga ja segu paigutatakse tiiglis, kus teda järk-järgult tugevamini soojendatakse kuni sulamiseni. Pärast seda lastakse sulatisel jahtuda, jahtunud sulatist töödeldakse, soojendades väikese hulga veega, ja lahuses tõestatakse katioonid.

Tina(IV)oksiid SnO_2 muudetakse lahustuvaks ühendiks naatriumkarbonaadi ja vähvli seguga (1:1) sulandamisel. Seejuures tekib vees lahustuv tiosool:



SiO_2 ja hapete toimel mittelagunevad silikaadid viiakse lahusesse sulandamise teel umbes kuus korda suurema hulga Na_2CO_3 ja K_2CO_3 seguga. Seejuures tekivad naatriumi ja kaaliumi lahustuvad silikaadid:



Pärast jahtunud sulatise ettevaatlikku töötlemist lahjendatud soolhappega aurustatakse lahus kontsentreeritud HCl -iga 2 - 3 korda kuivaks (et ränihapet lahustumatuks muuta). Viimase aurustamise jääki soojendatakse mõne tilga kontsentreeritud HCl -iga, lisatakse 20 - 30 tilka vett, lahustumatu ränihape eraldatakse tsentrifuugimise teel ja tsentrifugaadis tõestatakse tavalisel viisil katioonid.

§ 104. Anioonide tõestamine.

Anioone on otstarbekas tõestada pärast uuritavas aines sisalduvate katioonide tõestamist, sest mõnede anioonide manuluse või puudumise küsimus lahendatakse paralleelselt katioonide tõestamisega.

Anioonide analüüsile eelneb nn. anioonide lahuse valmistamine, mida on juba eespool kirjeldatud. Kui uuritav aine sisaldab katioonidest ainult K^+ -, Na^+ - ja NH_4^+ -ioone, puudub raskemetallide katioonide eraldamise vajadus. Sel juhul lahustatakse umbes 0,1 g ainet 2-3 cm^3 destilleeritud vees ja saadava lahuse omaette portsjonites tõestatakse anioonid vastavalt nende tõestusreaktsioonidele.

K i r j a n d u s .

1. Strugatski, M., Nadeinski, B. Üldine keemia. "Valgus", Tallinn, 1969.
2. Ахметов Н.С., Неорганическая химия, Изд-во "Высшая школа", М., 1969.
3. Гарбузов А.И., Мишин В.П., Тиле В.К. Качественный химический полумикроанализ; Медгиз, М., 1960.
4. Селезнев К.А., Аналитическая химия. Качественный полумикроанализ и количественный анализ, Изд-во "Высшая школа", М., 1966.
6. Шемякин Ф.М., Карпов А.Н., Брусенцев А.Н., Аналитическая химия. Часть I. Качественный полумикроанализ, Изд-во "Высшая школа", М., 1965.
7. Шапиро С.А., Гурвич Я.А., Аналитическая химия, Изд-во "Высшая школа", М., 1968.
8. Крешков А.П., Ярославцев А.А., Курс аналитической химии. Качественный анализ, Изд-во "Химия", М.-Л., 1964.

S i s u k o r d .

E e s s õ n a	3
S i s s e j u h a t u s	5
§ 1. Keemiline analüüs ja analüütiline keemia.	5
§ 2. Kvalitatiivse analüüsi keemilised ja füüsikalised-keemilised meetodid	7
§ 3. Kvalitatiivse analüüsi ajalooast	9

E s i m e n e o s a

K V A L I T A T I I V S E P O O L M I K R O - A N A L Ü Ü S I T E O R E E T I L I S T E S T A L U S T E S T

I p e a t ü k k

MÕNINGATEST LAHUSTE ÜLDISTEST OMADUSTEST

§ 4. Tõelised lahused	14
§ 5. Kolloidlahused	16
Kontrollkõsimused ja ülesanded	21

II p e a t ü k k

TASAKAAL HOMOGEENSETES SÜSTEEMIDES

§ 6. Põõrduvad ja mittepõõrduvad reaktsioonid. Keemiline tasakaal	23
§ 7. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhiseisukohad	29

§ 8. Elektrolüüdi dissotsiatsioonide.....	31
§ 9. Elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant	33
§ 10. Tugevate elektrolüütide teooria põhiseisukohad. Ioonide aktiivsus.....	35
§ 11. Vee ioonkorruptis ja vesinikeksponent	37
§ 12. Puhverlahused	39
§ 13. Soolade hüdroolüüs	41
§ 14. Amfoteersed hüdroksiidid	45
Kontrollküsimused ja ülesanded	46

III p e a t ü k k

TASAKAALUD HETEROGEENSETES SÜSTEEMIDES

§ 15. Lahustuvuskorruptis	47
§ 16. Sademete teke ja lahustumine	50
Kontrollküsimused ja ülesanded	52

IV p e a t ü k k

REDUKTSIOONI-OKSÜDATSIOONI REAKTSIOONID

(REDOKSREAKTSIOONID)

§ 17. Redoksreaktsioonide kasutamisest analüüsis.	54
§ 18. Redoksreaktsioonide teostamine	56
Kontrollküsimused ja ülesanded	60

V p e a t ü k k

KOMPLEKSÜHENDID

§ 19. Kompleksühendite kasutamisest analüüsis ...	63
§ 20. Kelaadid (sisekompleksühendid)	67
Kontrollküsimused ja ülesanded	70

Teine osa

KVALITATIIVSE POOLMIKRO- ANALÜÜSI METOODIKA

VI peatükk

KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI TEHNIKA

§ 21. Kvalitatiivse analüüsi meetodid	71
§ 22. Töökoht ja -vahendid kvalitatiivse poolmikro- analüüsi praktikumis	74
§ 23. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi tähtsamate operatsioonide tehnikast	76
§ 24. Analüütiliste reaktsioonide teostamise tingi- mused ja poolmikroanalüüsi tehnika	83

KATIOONIDE ANALÜÜS

VII peatükk

KATIOONIDE ANALÜÜSI ÜLDISTEST ALUSTEST

§ 25. Katioonide analüütiline klassifikatsioon kva- litatiivses poolmikroanalüüsis	91
§ 26. Elukatsed katioonide analüüsil	97

VIII peatükk

KATIOONIDE I RÜHM

§ 27. Rühma iseloomustus	100
§ 28. Kaaliumioonide tõestusreaktsioonid	101
§ 29. Naatriumioonide tõestusreaktsioonid	105
§ 30. Ammooniumioonide tõestusreaktsioonid	106
§ 31. Magneesiumioonide tõestusreaktsioonid	109

§ 32. I rühma katioonide segu analüüs	113
§ 33. I rühma katioonide ühendid meditsiinis.....	114
Kontrollküsimumused ja ülesanded	116

IX p e a t ü k k

KATIOONIDE II RÜHM

§ 34. Rühma iseloomustus	117
§ 35. Rühmareaktiivi toime	118
§ 36. Baariumioonide tõestusreaktsioonid	120
§ 37. Kaltsiumioonide tõestusreaktsioonid	122
§ 38. I ja II rühma katioonide segu analüüs (I skeem)	124
§ 39. II rühma katioonide tõestamine lähtelahuse eri osadest	126
§ 40. II rühma katioonide ühendid meditsiinis	129
Kontrollküsimumused ja ülesanded	130

X p e a t ü k k

KATIOONIDE III RÜHM

§ 41. Rühma iseloomustus	131
§ 42. Rühmareaktiivi toime	133
§ 43. Alumiiniumioonide tõestusreaktsioonid	136
§ 44. Krooniumioonide tõestusreaktsioonid	138
§ 45. Raud(III)ioonide tõestusreaktsioonid	140
§ 46. Raud(II)ioonide tõestusreaktsioonid	141
§ 47. Mangaanioonide tõestusreaktsioonid	142
§ 48. Tsinkioonide tõestusreaktsioonid	144
§ 49. III rühma katioonide segu analüüs	145

§ 50. I - III rühma katioonide segu süstemaatiline analüüs (II skeem)	147
§ 51. III rühma katioonide ühendid meditsiinis ...	160
Kontrollküsimused ja ülesanded	162

XI p e a t ü k k

KATIOONIDE IV RÜHM

§ 52. IV rühma katioonide tähtsamad omadused	164
§ 53. Rühmareaktiivi toime	169
§ 54. Elavhõbe(II)ioonide tõestusreaktsioonid	173
§ 55. Vaskioonide tõestusreaktsioonid	177
§ 56. Vismut(III)ioonide tõestusreaktsioonid	178
§ 57. Arseeni käitumine vesilahustes	182
§ 58. AsO_3^{3-} -ioonide tõestusreaktsioonid	183
§ 59. AsO_4^{3-} -ioonide tõestusreaktsioonid	184
§ 60. Antimonioonide käitumine vesilahustes	186
§ 61. Antimon(III)- ja antimon(V)ioonide tõestusreaktsioonid	187
§ 62. Tinaioonide käitumine vesilahustes	190
§ 63. Tina(II)ioonide tõestusreaktsioonid	191
§ 64. Tina(IV)ioonide tõestusreaktsioonid	193
§ 65. IV rühma katioonide segu analüüs (III skeem)	194
§ 66. IV rühma katioonide ühendid meditsiinis	202

XII p e a t ü k k

KATIOONIDE V RÜHM

§ 67. V rühma katioonide tähtsamad omadused	205
§ 68. Rühmareaktiivi toime	206

§ 69. Hõbeioonide tõestusreaktsioonid	208
§ 70. Plii-ioonide tõestusreaktsioonid	209
§ 71. Elavhõbe(I)ioonide tõestusreaktsioonid	210
§ 72. V rühma katioonide segu analüüs (IV skeem)-	213
§ 73. I - V rühma katioonide segu analüüs (V skeem)	215
§ 74. V rühma katioonide ühendid meditsiinis.....	219
Kontrollküsimumused ja ülesanded	220

ANIOONIDE ANALÜÜS

XIII p e a t ü k k

ANIOONIDE ANALÜÜSI ÜLDISTEST ALUSTEST

§ 75. Anioonide klassifikatsioon	222
§ 76. Anioonide lahuse valmistamine	224
§ 77. Eelkatsed anioonidele	225

XIV p e a t ü k k

ANIOONIDE I RÜHM

§ 78. Rühma iseloomustus	228
§ 79. Sulfaatioonide tõestusreaktsioonid	229
§ 80. Sulfitioonide tõestusreaktsioonid	230
§ 81. Karbonaatioonide tõestusreaktsioonid	232
§ 82. Tiosulfaatioonide tõestusreaktsioonid	234
§ 83. Fosfaatioonide tõestusreaktsioonid	236
§ 84. Boraatioonide tõestusreaktsioonid	238
§ 85. Oksalaatioonide tõestusreaktsioonid	239
§ 86. I rühma anioonide segu analüüs	240
§ 87. I rühma anioone sisaldavad ühendid meditsiinis	244

XV p e a t ü k k

ANIOONIDE II RÜHM

§ 88. Rühma iseloomustus	248
§ 89. Kloriidioonide tõestusreaktsioonid	249
§ 90. Bromiidioonide tõestusreaktsioonid	250
§ 91. Jodiidioonide tõestusreaktsioonid	251
§ 92. Sulfiidioonide tõestusreaktsioonid	252
§ 93. Anioonide S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ja SO_4^{2-} segu analüüs	253
§ 94. II rühma anioonide segu analüüs	254
§ 95. II rühma anioone sisaldavad ühendid me- ditsiinis	256

XVI p e a t ü k k

ANIOONIDE III RÜHM

§ 96. Rühma iseloomustus	257
§ 97. Nitraatioonide tõestusreaktsioonid	258
§ 98. Nitritioonide tõestusreaktsioonid	260
§ 99. Atsetaatioonide tõestusreaktsioonid	262
§ 100. III rühma anioonide segu analüüs	263
§ 101. III rühma anioone sisaldavad ühendid meditsiinis	264

XVII p e a t ü k k

TAHKE AINE ANALÜÜSI ÜLDINE KÄIK

§ 102. Eelkatsed ja -vaatlused	266
§ 103. Katioonide tõestamine	268
§ 104. Anioonide tõestamine	272
Kirjandus	273

Руководство к практикуму по качественному полумикро-анализу.

М.-Л. Аллсалу, М. Кантер, Х. Кокк, Х. Куус, Э. Педак.

Ротапринт ТГУ, 1975, 280 стр.

Настоящее методическое руководство предназначено студентам медицинского факультета Тартуского государственного университета. Оно может быть также рекомендовано студентам других нехимических факультетов и отделений (экономического, биологического и др.), занимающимся изучением теоретических основ и практических приёмов аналитической химии.

Изложенный материал разделён на две части. В первой части рассматриваются некоторые теоретические вопросы: равновесия в гомогенных и гетерогенных системах, окислительно-восстановительные процессы, комплексные соединения.

Во второй части изложены практические приёмы выполнения качественного химического анализа полумикрометодом. Наряду с указаниями на выполнение отдельных операций, разъясняется химизм происходящих при этом процессов и даётся описание применяемой химической посуды, предметов лабораторного оборудования и техники.

Руководство содержит II таблиц, 8 рисунков и 8 литературных ссылок.

РУКОВОДСТВО ПРАКТИКУМОМ ПО КАЧЕСТВЕННОМУ ПОЛУ-
МИКРОАНАЛИЗУ. Изд. 2-е. Составитель Мари-Дийс
Алласалу, и др. На эстонском языке. Тар-
туский государственный университет. ЭССР, г.Тар-
ту, ул.Оликооли, 18. Vastutav toimetaja H.Kokk.
Korrektor J. Laanekask. Paljundamisela antud
30.03.1977. Trükipaber nr.2 30x42 1/4. Trükipoog-
naid 17,75. Tingtrükipoognaid 16,51. Arvestus-
poognaid 12,9. Trükiarv 600. TRÜ trükikoda,
ENSV, Tartu, Pälsoni t. 14. Tell. nr. 422.
Hind 45 kop.

45 kop.